

# 修 士 学 位 論 文

題 名

フェムト秒時間分解質量分析法を  
用いたMALDI法における  
脱離ダイナミクスの解明研究

指導教授

藤野 竜也

准教授

平成 25年 1月 10日 提出

首都大学東京大学院

理工学研究科 分子物質化学専攻

学修番号 11880331

氏 名 峰岸 佑樹

## 学位論文要旨（修士（理学））

峰岸 佑樹

論文題名：フェムト秒時間分解質量分析法を用いた MALDI 法における脱離ダイナミクスの解明研究

### 【はじめに】

マトリクス支援レーザー脱離/イオン化（MALDI）法は、そのソフトイオン化の為に、従来のイオン化法では壊れやすかった大型の生体分子を測定できるという特色を持ち、生化学分野を中心に非常に大きな発展をもたらしてきた。しかし、MALDI 法の更なる発展や応用性を高める為にも原理を熟知することは必要不可欠だが、MALDI 法の 2 つの重要なプロセス（脱離/イオン化）で発生する現象は複雑であり、未だ不明な点が多い為、メカニズムの解明が求められている。種々の先行研究により、そのイオン化メカニズムに関してはいくつかの提案がなされているが、脱離メカニズムに関してはほとんど明らかになっていない。従って、本研究では、以下に示す 2 つの新たな試みを行い、脱離メカニズム解明に取り組んだ。

#### ① フェムト秒時間分解質量分析法（Fig.1）の構築

脱離過程のような速い分子ダイナミクスを捉える為には、ピコ～フェムト秒領域の分子ダイナミクスを追跡できる分析手法が必要となる。そこで、本研究室では、光化学で用いられるポンプ・プローブ法と質量分析法を融合することによっ

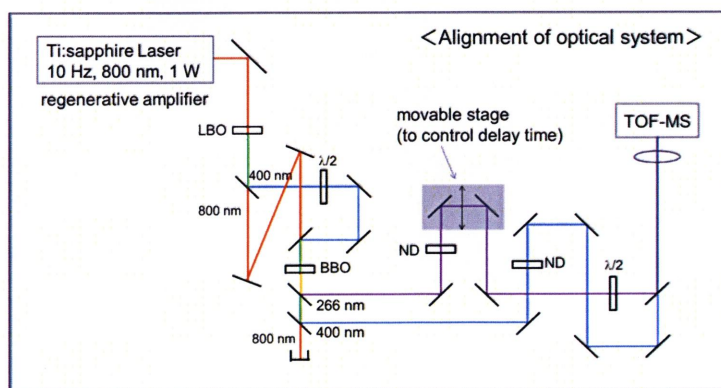


Fig.1 フェムト秒時間分解質量分析法の光路図

て、フェムト秒時間分解質量分析法を新たに開発し、MALDI 法の脱離過程を追跡した。

#### ② 新規モデル分子の考案

従来の MALDI 法のサンプルでは、脱離過程とイオン化過程が複合的に起こっている為、脱離過程を観測することが不可能であった。そこで、本研究では、イオン化メカニズムが簡素な為、脱離メカニズムを抽出できる TDA（Tetracene-Doped Anthracene）結晶をモデル分子として用いた。

### 【実験】

試料として、TDA 結晶（アントラセン:テトラセン=1:0.01（物質量比））を用い、フェムト秒時間分解質量分析法を用いてテトラセンイオン[tetracene]<sup>+</sup>の脱離ダイナミクスを観測した。光源としては再生増幅された Ti:sapphire レーザーを用い、ポンプ光（励起光）として、第二高調波の 400 nm、プローブ光（イオン化光）として第三高調波の

266 nm を使用した（時間分解能 440 fs）。また、アップコンバージョン顕微鏡<sup>[1]</sup>を用いて、TDA 結晶からの時間分解蛍光を測定した。励起光は 400 nm、検出波長は 470 nm（アントラセンの蛍光波長）と 530 nm（テトラセンの蛍光波長）で行った。

### 【結果・考察】

マスペクトル上で観測されたテトラセンイオンのピーク強度のレーザー遅延時間依存性（Fig.2）から、テトラセンイオンピークの立ち上がり時間は 94.7 ps であることがわかった。一方、時間分解蛍光の結果（Fig.2）から、電子励起状態のアントラセンから基底状態のテトラセンへの励起エネルギー移動（ET）時間は 11.3 ps であった。励起エネルギー移動を考慮に入れると、フェムト秒時間分解質量分析法でのテトラセンのイオン化メカニズムは Fig.3 で示される。テトラセンはポンプ光照射時

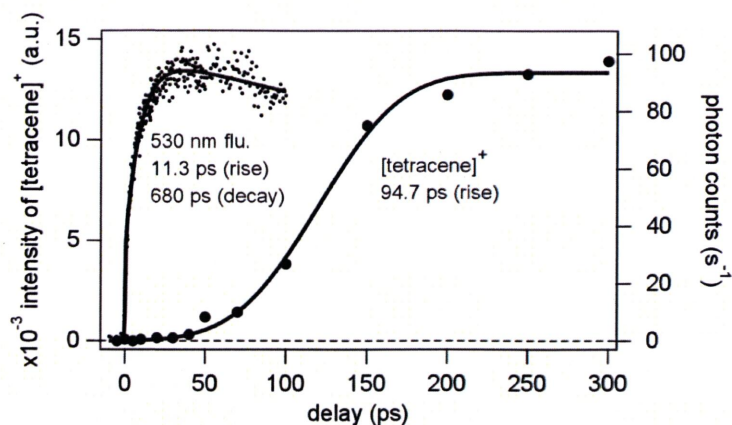
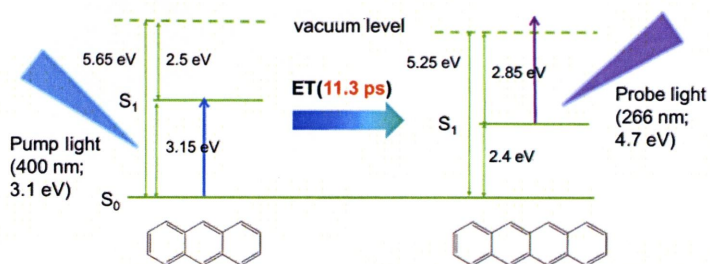


Fig.2 フェムト秒時間分解質量分析法で観測された  $[tetracene]^+$  強度のレーザー遅延時間依存性と時間分解蛍光



から 11.3 ps で  $S_1$  状態へと励起され、Fig.3-ア光照射により、瞬間に TDA 結晶中でイオン化される。しかしながら、テトラセンイオンの検出時間はポンプ光照射時から約 100 ps 経過後であり、イオン化したテトラセンが脱離していない状況が数十 ps の領域で見受けられる。従って、このテトラセンイオンの立ち上がりはテトラセンイオンの結晶中からの脱離過程を観測しているものと考えた。また、この 100 ps という時間は一般的な固体表面の振動冷却に要する時間とほぼ同じ値を示している<sup>[2]</sup>。ここでの振動冷却とは、電子励起エネルギーが振動エネルギーとして緩和していき、周りの結晶分子へと熱エネルギーとして拡散していく過程を示している。従って、テトラセンイオンの脱離はマトリクスである励起アントラセンの失活に伴う格子振動励起により引き起こされ、脱離過程には、脱離に関係する分子間振動モードを励起することが必要だと考えられる<sup>[4]</sup>。

### 【参考文献】

- [1] T. Fujino, et al. *Appl. Phys. B* 2004, 79, 145-151.
- [2] E. J. Heilweil, et al. *J. Chem. Phys.* 1985, 82, 5216.
- [3] M. Pope, *Molecular Crystals* 1968, 4, 183-190.
- [4] Y. Minegishi, et al. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 3059-3064.

## 目次

### 第1章 序論

#### 1-1 緒言

#### 1-2 質量分析法

##### 1-2-1 試料導入部

##### 1-2-2 イオン化部

##### 1-2-2-1 マトリクス支援レーザー脱離/イオン化 (MALDI) 法

##### 1-2-3 質量分離部

##### 1-2-3-1 飛行時間型 (TOF) 質量分離装置

##### 1-2-4 検出部

##### 1-2-4-1 MCP

#### 1-3 分光法

##### 1-3-1 紫外・可視・近赤外分光法

##### 1-3-2 赤外分光法

##### 1-3-3 ラマン分光法

##### 1-3-4 蛍光分光法

##### 1-3-5 時間分解分光法

##### 1-3-5-1 過渡吸収分光法

##### 1-3-5-2 時間分解蛍光分光法

#### 1-4 レーザー (LASER)

##### 1-4-1 窒素レーザー

##### 1-4-2 チタンサファイア (Ti:Sapphire) レーザー

#### 1-5 多環芳香族炭化水素 (Polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs)

## 1-6 解析法

### 1-6-1 fitting に使用したガウス関数の導出

### 1-6-2 ガウス型とガウス型のコンボリューション

### 1-6-3 指数関数とガウス型のコンボリューション

## 1-7 研究目的

### 1-7-1 課題

### 1-7-2 目的

### 1-7-3 本論文の構成

## 第2章 PAHs 間の励起エネルギー移動と ns-LDI-MS 測定との関連性

### 2-1 フェルスター機構

### 2-2 様々な PAHs の組み合わせによるフェルスターの式の重なり積分の検討

#### 2-2-1 アントラセンの蛍光スペクトルとテトラセンの吸収スペクトルによる重なり積分の算出

#### 2-2-2 その他の PAHs の組み合わせでの重なり積分の検証

### 2-3 アントラセン-テトラセン間の励起エネルギー移動

#### 2-3-1 TDA 結晶の定常蛍光

##### 2-3-1-1 実験条件

##### 2-3-1-2 実験結果

##### 2-3-1-3 考察

#### 2-3-2 TDA 結晶の時間分解蛍光

##### 2-3-2-1 実験条件

##### 2-3-2-2 実験結果

##### 2-3-2-3 考察

## 2-4 PAHs 間の励起エネルギー移動におけるフェルスターの式の重なり積分と

### ns-LDI-MS 測定に関連性

#### 2-4-1 TDA 結晶の ns-LDI-MS 測定

##### 2-4-1-1 実験条件

##### 2-4-1-2 実験結果

##### 2-4-1-3 考察

#### 2-4-2 他の PAHs の組み合わせでの ns-LDI-MS 測定

##### 2-4-2-1 実験条件

##### 2-4-2-2 実験結果

##### 2-4-2-3 考察

## 第3章 ns-LDI-MS 測定による TDA 結晶中のテトラセンのイオン化メカニズム

### 3-1 TDA 結晶のアニール処理によるスペクトル変化

#### 3-1-1 実験条件

#### 3-1-2 実験結果

#### 3-1-3 考察

### 3-2 励起子拡散距離

### 3-3 TDA 結晶のマスマスペクトルのレーザーパワー依存性による励起速度の導出

#### 3-3-1 実験条件

#### 3-3-2 実験結果

#### 3-3-3 考察

### 3-4 TDA 結晶中のテトラセンのイオン化メカニズム

## 第4章 フェムト秒時間分解質量分析法による脱離過程の実時間計測

### 4-1 フェムト秒時間分解質量分析法

#### 4-1-1 原理

#### 4-1-2 時間合わせ

### 4-2 実験条件

### 4-3 実験結果

### 4-4 考察

## 第5章 誘導ラマン過程を用いた分子内振動励起と脱離過程の相関性

### 5-1 誘導ラマン励起を用いたフェムト秒時間分解質量分析法

#### 5-1-1 原理

#### 5-1-2 時間合わせ

### 5-2 実験条件

### 5-3 実験結果

### 5-4 考察

## 第6章 総括

### 【参考文献】

### 【謝辞】

# 第 1 章 序論

## 1-1 諸言

今日、質量分析法 (Mass Spectrometry; MS) は、自然科学の多くの分野に広く普及している。この背景には、様々なイオン化法の開発、データベースの充実化、分析器の操作性や分解能の向上などがあげられる。中でも、イオン化法は質量分析法において非常に重要な要素の一つとなっており、様々なイオン化法によって多くの試料が測定可能となっている。そのイオン化法の中でも、2002 年に田中耕一氏がノーベル化学賞を受賞したマトリクス支援レーザー脱離/イオン化 (MALDI) 法<sup>1,2</sup>は、従来のイオン化法では壊れやすかった大型の生体分子 (タンパク質、ペプチドなど) を測定できるという特色を持ち、医学や生物学、特に生化学分野を中心に非常に大きな発展をもたらしてきた。しかし、MALDI 法の更なる発展や応用性を高める為にも原理を熟知することは必要不可欠だが、MALDI の 2 つの重要なプロセス (脱離/イオン化) で発生する現象は複雑なため、未だ不明な点が多く、脱離/イオン化機構の解明が求められている。その中でもイオン化に関しては光化学イオン化モデル<sup>3</sup>、クラスターイオン化モデル<sup>4-6</sup>、疑似プロトン移動モデル<sup>7</sup>などのいくつかの提案がなされているが、脱離に関しては先行研究がないため、よく理解されていない。従って、脱離過程に関してアプローチできる手法が求められている。

一方、一般に光化学反応の初期段階を調べるにあたって有力な手法となりうるのが時間分解分光法と呼ばれる分析手法である。この手法を用いることにより、時々刻々と進行する光化学反応の様子をストロボ撮影するように捉えることができる。原子や分子が光を吸収すると、電子状態、振動状態、あるいは回転状態が高いエネルギー状態 (励起状態) に遷移し、様々な緩和過程 (放射、無放射) を経て基底状態に戻る。この励起状態からの緩和過程は光化学反応の初期過程と深く関わっている。つまり、時間分解分光法という手法は光化学反応に付随する分子の回転運動緩和や振動エネルギー緩和などの現象が進行する様子をリアルタイムで追跡できるのである。励起状態の分子がたどるプロセスはピコ秒からフェムト秒の時間領域に入っており、現象の実時間計測には、ピコ〜フェムト秒の超高速の時間分解能を持った手法による分析が必要であることがわかる。

そこで、本研究では、1999 年にアハメッド・ズウェイルがノーベル化学賞を受賞した分野であるフェムト秒化学に倣ってフェムト秒の時間幅を持つ超短パルスレーザーを用いて、MALDI 法の脱離過程の解明に取り組んだ。フェムト秒化学において現在広く使われている技術は、ポンプ・プローブ法である。この方法は、可変の時間間隔を持った 2 回以上のレーザーパルスを用いることで、化学反応の過程を調べるものである。まず、1 回目のレーザー光 (ポンプ光) により、化学結合の切断や反応物の励起をさせ、

反応を開始させる。続いて 2 回目のレーザー光（プローブ光）を用いることにより、特定の時間経過後の反応系の状態を調べることができる。化学反応の進行につれて、プローブ光に対する反応系の応答が変化するため、ポンプ光とプローブ光の時間間隔を連続的に変化させることで、反応系の時間発展を追跡することが可能となる。このポンプ・プローブ法と質量分析法を組み合わせることで、フェムト秒時間分解質量分析法を新たに開発し、その結果、とても短い時間領域でのサンプル分子の脱離やイオン化の挙動を観測することが可能となった。また、本研究では試料として、脱離過程を観測しやすいモデル分子（Tetracene-Doped Anthracene (TDA) 結晶）を考案した。このモデル分子は、イオン化機構が電子を一つ取り去るイオン化なので、従来の MALDI 法の試料のイオン化よりも簡素である。その為、従来の MALDI 法では、イオン化過程と脱離過程が複合的に起こっているため不可能であった脱離過程のみのダイナミクスを抽出することが可能となっている。このモデル系を利用し、フェムト秒時間分解質量分析法を用いることによって、脱離過程の実時間計測を行った。

## 1-2 質量分析法<sup>8,9</sup>

物質の重さをはかる道具としてははかりや天秤があるが、分子や原子は質量が小さく、重力の影響が少ないことから、重さを測ることは不可能であった。1910 年頃に J.J.Thomson は、平行する電界と磁界を用いて質量の異なるイオンの分離測定に初めて成功した。これが、イオンを質量と電荷の比に従って分けるという意味における最初の質量分析装置である。その後、間もなくこの装置によりネオンの安定同位元素が発見され、放射能をもたぬ元素にも同位元素が存在することを見出した。多成分を含む試料の化学分析に質量分析計を利用することを最初に提唱したのは Hoover と Washburn (1940) であった。このとき以来、質量分析法が複雑な組成の有機化合物の分析を含む各種の分析に、きわめて有用であることが一般的に認められ、この事実が分析機器としての質量分析法の改良、発展を促がし、分析対象の拡大をもたらしてきた。その後、イオン化法の開発とともに質量分析法はめざましい発展を遂げてきた。イオン化とは、分子に電荷をもたせることであり、質量分析法においてもっとも重要となるプロセスの一つである。質量分析法が開発されてから現在までさまざまなイオン化法が研究されている。一方、質量分離装置である、磁場型質量分析計、四重極型質量分析計、イオントラップ、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計、飛行時間型質量分析計などが質量分析法の機能を高め、さらにこれらの質量分離部が、様々なイオン化法と多次元的に組み合わせられることによって、究極の計測技術として、バイオ、医・薬学、天文学、同位体地球科学、環境科学、原子物理学などの分野で欠くことのできない分析手法として定着した。さらに最近になって、MALDI 法やエレクトロスプレーイオン化 (ESI) 法の開発により、質量分析法は分子生物学の分野にも活躍の場を広げつつある。MALDI 法や ESI 法が開発される前までは、質量分析法は事実上、合成された低分子の有機化合

物や精製された天然物の精密質量の測定等のみへの適用にとどまっていたが、MALDI 法や ESI 法の開発により難揮発性物質の分子量同定や、熱不安定物質の安定的な分子量情報の取得が可能となった。そのため、生体成分のような混合分子やタンパク質のような巨大分子を直接測定出来る手法へと大きく発展し、生化学や遺伝子解析などの分野においての解析スピードを飛躍的に向上させた。

質量分析法の測定原理は、測定対象物質をイオン化し、高真空下で電磁気場によりそのイオン分子を質量電荷比 ( $m/z$ ) 毎に分離し検出して分子の質量を測定するというものである。質量分析装置の構成は、(試料導入部、) 高真空化にあるイオン化部、質量分離部、イオン検出部の 3 (4) つの部分から構成される (図 1-1)。試料導入部では、それぞれの化合物に適した様々な試料導入系を用いることができる。イオン化部では、様々な方法で物質を正、または負イオンにし、イオン化されたサンプルは真空中に保たれた質量分離部で電場または磁場の影響を受けることによって分離され、質量電荷比ごとに検出器に到達したサンプルイオンがマススペクトルとして観測される。ここで検出された分子イオンピークは、分子量による分子の同定に用いられる。また、試料分子に過剰エネルギーを与えることで、試料分子のイオンはさらに細かい破片に分解する。これをフラグメンテーションといい、フラグメントイオンという解裂情報を分析することによって分子の化学構造を知ることができる。分子イオンピーク、フラグメントイオンピークの検出は用いるイオン化法によって制御され、また試料の性質によって用いるイオン化法も選択される。本節では、現在一般的に用いられている主な試料導入法、イオン化法、質量分離装置、検出器と、その特徴について詳しく述べる。

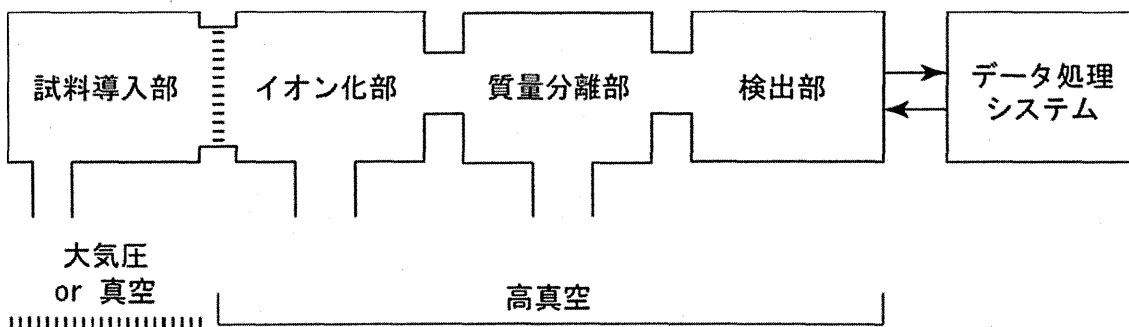


図 1-1. 質量分析装置の概略図

### 1-2-1 試料導入部

試料の導入のためには、それぞれの化合物に適した様々な試料導入系を用いることができる。試料が気体または揮発性物質であるか、あるいは液体、固体もしくは非揮発性物質であるかにより導入法は異なる。また、質量分析計を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) や ガスクロマトグラフィー (GC) に直結し、移動相を導入することも可能である (それぞれ LC/MS および GC/MS と略称される)。質量分析装置とクロマトグ

ラフとの関係は二つある。一つはクロマトグラフが主役で質量分析装置が脇役となるような場合であり、質量分析装置をクロマトグラフの検出器として使う。もう一つは、質量分析装置が主役でクロマトグラフが脇役となるような場合であり、クロマトグラフを質量分析装置のための分離精製手段として使う。以下に、代表的な試料導入部をあげる。

導入系	対象試料	特徴
DIP	固体、ロウ状の試料、高沸点の液体	直接導入プローブ先端に液体または固体の試料をのせたキャピラリー (EI、FI) やエミッター (FD)、ターゲット (FAB) を装着してイオン化室に導入する。EI、FI の場合、試料はイオン化室の真空条件、あるいはヒーターにより気化される。
GC	揮発性化合物の混合物	ガスクロマトグラフと質量分析計をインターフェースで結合したもの。測定可能なイオン化法は EI、CI または FI である。とくに EI-MS との組み合わせにライブラリー検索を組み合わせることで混合試料中の化合物の同定に威力を発揮している。
(HP) LC	液相の混合物	高速液体クロマトグラフィーと質量分析計をインターフェースで結合したもの。組み合わせるイオン化法は ESI、EI などである。移動相にはイオン化の妨げにならない緩衝液を選択する。

DIP : 直接導入プローブ (Direct Probe)

GC : ガスクロマトグラフ (Gas Chromatograph)

(HP) LC : (高速) 液体クロマトグラフ ((High Performance) Liquid Chromatography)

表 1-1. 質量分析における代表的な試料導入部

### 1-2-2 イオン化部

分子や原子の質量を測定するためには、測定物質を電場や磁場の影響を受けるイオンの状態にすることが必要不可欠である。そのため、イオン化法は試料や分析の目的によって様々な方法が考案されており、大きくソフトイオン化法とハードイオン化法の二つの種類に分けられる。

ソフトイオン化法とは、フラグメンテーションを起こすことなく分子イオンを優先的に検出するイオン化法であり、主に化学イオン化 (CI) 法、フィールドイオン化 (FI) 法、ESI 法や、MALDI 法などに代表される。これらのイオン化法では、分子が受け取る過剰エネルギーが少ないため、イオンがほとんど分解しない。たとえば CI 法は、あらかじめ試薬ガスをイオン化室内に封入し、そこにサンプルを導入して熱電子によるイ

オン化を行うので、サンプル分子より先に試薬ガスがイオン化し、試薬ガスがイオン化した反応イオンとサンプル分子の間でイオン分子反応が起こる為、余剰エネルギーが発生することを防いでいる。その為、サンプルをソフトにイオン化できる。ソフトイオン化による分子量情報取得は、各種混合分子を分離精製せずに直接同定することを可能にするので、生体高分子への応用等質量分析法の適用範囲を飛躍的に拡大させた。

ソフトイオン化法に対して、過剰エネルギーの供給によりフラグメントイオンが生成するイオン化法は、総じてハードイオン化法と称される。ハードイオン化法には、主に電子イオン化 (EI) 法などが挙げられる。EI 法は、気化した試料に熱電子をあててイオン化する。通常 **70 eV** のエネルギーの熱電子を用いてイオン化を行うため、分子イオンの生成とともに過剰エネルギーによりフラグメントイオンが生成する (一般的な有機化合物のイオン化エネルギーは **7~15 eV**)。このフラグメントイオンの情報により化合物の構造解析が可能となるが、分子イオンが発現しにくいため分子量情報が得られない場合が多い。また、気化させるためには熱を加える必要があり、熱不安定物質、難揮発性物質の測定は困難である。

現在用いられている主なイオン化法について表 1-2 で述べる。

イオン化法	対象試料	原理・特徴
EI	揮発性が高い試料（固体や液体）や常温で気体の試料	気体状態の分子に加速した熱電子を照射し分子から電子を剥ぎ取りイオン化する。フラグメンテーションを生じやすい。
CI	揮発性が高い試料（固体や液体）や常温で気体の試料	イオン化室内に満たした試薬ガスを熱電子によってイオン化した反応イオンと気体試料分子の間でイオン化分子反応を起こす。フラグメンテーションを生じづらい。
FAB	常温で固体や液体の試料、また、熱に不安定な試料や揮発性の低い試料も測定可能	中性（or イオン）原子ビームによって試料をイオン化する。液体マトリクス（グリセロール等）を用いることによってソフトにイオン化する。
FI	揮発性試料	電界によってイオン化する。試料の内部状態が高電界の作用より、超励起され、エネルギー供給源とそれ以上の相互作用をすることなく電子を自発的に放出する。
FD	中性、イオン性固体	FI法と同様の原理でイオン化。
ESI	生体関連物質や難揮発性の試料に有用	試料溶液を細管に通し高電圧を印加し帯電した液滴として噴霧させたのち、溶媒を蒸発させて多価イオンを生成させる。分子量 10 万程度以下の全分子量領域で測定可能。
APCI	液体、溶媒に溶解した固体	試料溶液を加熱噴霧して N <sub>2</sub> ガスと一緒に流し、コロナ放電によって N <sub>2</sub> ガスをイオン化し、試料分子とのイオン分子反応を起こす。大気圧下でのイオン化。
MALDI	熱に不安定な試料、揮発性の低い試料、生体関連物質に非常に有効	試料溶液とマトリックスを混和し乾燥させたものに紫外線レーザーのパルス照射し、マトリックスを励起し気化、イオン化する。最も高質量領域まで測定可能

EI：電子衝突（Electron Impact）or 電子イオン化（Electron Ionization）法

CI：化学イオン化（Chemical Ionization）法

FAB：高速原子衝撃（Fast Atom Bombardment）法

FI：フィールドイオン化（Field Ionization）法

FD：フィールド脱離（Field Desorption）法

ESI：エレクトロスプレーイオン化（Electrospray Ionization）法

APCI：大気圧化学イオン化（Atmospheric Pressure Chemical Ionization）法

MALDI：マトリクス支援レーザー脱離イオン化（Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization）法

表 1-2. 質量分析における主なイオン化法

このように、各イオン化法にはそれぞれ特徴があり、揮発性・難揮発性といった試料

の状態や、取得したい情報等により使い分けを行う。本研究で着目したのは、生体関連物質等の難揮発性物質の安定的な分子量測定が可能な為、現在、幅広い分野で用いられている MALDI 法である。次に、MALDI 法について詳しく述べる。

### 1-2-2-1 マトリクス支援レーザー脱離/イオン化 (MALDI) 法

田中らおよび Hillenkamp らが開発したノーベル賞受賞技術である MALDI 法（概念図：図 1-2）は、マトリクスを介して試料に間接的にエネルギー供給を行っている為、ソフトイオン化が実現されている。このソフトイオン化の為に、EI 法や CI 法では測定困難であった熱に不安定な物質や高分子量物質の解離を抑えることに成功し、分子イオンピークの検出が可能な方法として、非常に大きな注目を浴びている。とりわけ、生体に存在するタンパク質など分子量のきわめて大きい化合物に特に威力を発揮し、飛行時間型質量分析計（TOF）と組み合わせることにより非常に高感度の検出が可能である。さらに、10 万以上の分子量を有する化合物の測定も可能となるので、MALDI はタンパク質の構造解析などに汎用されている。

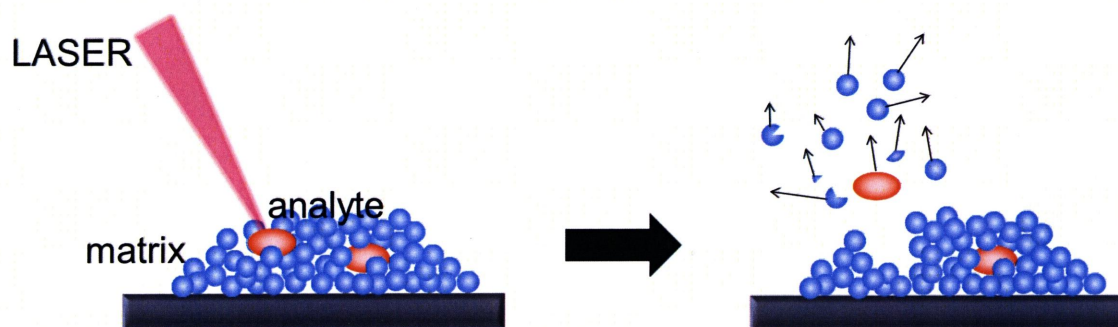


図 1-2. MALDI 法の概念図

MALDI 法がソフトなイオン化に成功した理由は、照射するレーザー波長領域に吸収を持つマトリクス分子をエネルギー吸収体として用い、また試料に対して多量に用いることにより試料分子を分散させたため、試料が照射エネルギーから受けるダメージを軽減することに成功したことにある。マトリクス分子としては主に有機酸が用いられ、シナピン酸（sinapinic acid; SA）、 $\alpha$ -シアノ-4-ヒドロキシケイ皮酸（ $\alpha$ -cyano-4-hydroxy-cinnamic acid; CHCA）、2,5-ジヒドロキシ安息香酸（DHBA）、2',4',6'-トリヒドロキシアセトフェノン（THAP）等が使われている。質量分析のスペクトルはサンプルとマトリクスの混晶の状態に大きく左右されるので、サンプルに応じた適切なマトリクスを選択しなければならない。マトリクスの役割は現時点では未解明な部分が多いが、一般的なマトリクスの役割として、間接的なエネルギー伝搬体としての役割がある。マトリクス分子に吸収されたレーザーエネルギーは熱エネルギー等に変換され、マトリクス分子からサンプルへそのエネルギーが伝達される。その為、サンプル

は間接的にエネルギーを受けとる。従って、サンプルへの過剰なエネルギー供給が抑制され、ソフトイオン化が達成されている。

### 1-2-3 質量分離部

質量分離部はイオン化部でイオン化した物質を電磁場の下で質量数別に分離する部分である。以下に代表的な質量分離部をあげる（表 1-3）。

質量分離装置	原理・特徴
Sector MS	磁場中でイオンにかかる力を利用。磁場の強さを変化させ、磁場中でのイオンの軌道の曲率を変化させることによって質量電荷比に応じて分離する。
QMS	四本のロッドを平行に束ねた分離装置で、ロッドに高周波電位と直流電位を重ね合わせた電位を与える。イオンをロッド間に送り込むと質量電荷比に応じて振動しながら進み、一定範囲の質量電荷比のイオンだけを取り出すことができる。測定可能な質量の上限は 2000～4000。
ITMS	四重極ロッドの入り口と出口をつないでリング状にしたもの。安定に振動するイオンは外に出ることなく内部にとどまり、印加する高周波の電圧を徐々に強くしていくと、質量電荷比の小さいものから順にイオントラップの外に出てくるのでマスペクトルが得られる。
TOFMS	イオンを加速してから検出器に到達するまでの時間によって分離する。原理的に、測定可能な質量数範囲に制限がない。もう一つの特徴として、全てのイオンを捨てることなく検出可能なため高い感度が実現可能。高感度な測定方法であるリニア（Linear）型と、イオン反射器を用い高い質量分解能が得られるリフレクタ（Reflector）型がある。
FT-ICRMS	イオンサイクロトロン共鳴現象を利用したもので、高質量イオンが高分解能で測定できる。六面の電極で構成されたセル中で強磁場をかけることでイオンを回転運動させる。それぞれのイオンの回転速度に応じた周波数信号が混合して検出され、それをフーリエ変換しマスペクトルを得る。微量試料で信号雑音比（S/N 比）が大きなスペクトルが得やすい。

Sector MS：磁場型質量分離装置（Sector Mass Spectrometer）

QMS：四重極型質量分離装置（Quadrupole Mass Spectrometer）

ITMS：イオントラップ型質量分離装置（Ion Trap Mass Spectrometer）

TOFMS：飛行時間型質量分離装置（Time of Flight Mass Spectrometer）

FT-ICRMS：フーリエ変換イオンサイクロトロン型質量分離装置（Fourier Transformation Ion Cyclotron Mass Spectrometer）

表 1-3. 質量分析における主な質量分離装置

### 1-2-3-1 飛行時間型 (TOF) 質量分離装置

TOFMS の基本原理は、イオンを加速して一定の距離を自由飛行させた後で、検出器に至るまでの飛行時間を測定するものである。通常、加速には一定距離内での定常電場を用いるので、加速後の全てのイオンは一定のエネルギーを得る。したがって、レーザー照射によって正または負の電荷を帯びた荷電粒子として生成したイオンは、試料台と加速板に印加された電位差  $V_0$  によって電位の低い方向に飛んでいく。電磁加速された後のイオン速度  $v$  は、エネルギー保存則 (Law of Conservation of Energy (式 1-1)) によって求めることができる。

$$zV_0 = \frac{1}{2}mv^2 \quad (\text{式 1-1})$$

$$\therefore v = \sqrt{\frac{2V_0z}{m}} \quad (\text{式 1-2})$$

$z$  : イオンの電荷量、 $m$  : イオンの質量、 $v$  : イオン速度、 $V_0$  : 電位差

ここで  $V_0$  は、どのイオンに対しても一定なので、 $m/z$  値が小さいイオンほど高速に飛行し、大きいイオンほど検出器に到達する時間が遅くなる。このように、質量電荷比  $m/z$  によってイオンの飛行する時間が異なることを利用している。

TOFMS には、原理的には質量の測定限界の制約がない。イオン化部で発生したイオンは (式 1-3) の速度  $v$  で加速部から検出部までの距離  $L$  を飛行するのにかかる時間  $t$  は以下の式で表される。

$$t = \frac{L}{v} = L \sqrt{\frac{m}{2V_0z}} \quad (\text{式 1-3})$$

$$\therefore m/z = 2V_0 \frac{t^2}{L^2} \quad (\text{式 1-4})$$

$V_0$ ,  $L$  は装置定数であり、計測する時間  $t$  が  $0 \sim \infty$  であると仮定した場合、計測可能な電荷質量比は  $0 < m/z < \infty$  となる。

TOFMS にはリニア型とリフレクトロン型がある。

リニア型はイオンが加速領域から検出器に到達するまで無電界である。直線飛行することで、飛行途中で分解することによって中性粒子となった分子も全て検出できるため極めて高感度な測定法となる。しかし、イオン生成時の初期エネルギーの分布がそのまま飛行時間に反映されるため、質量分解能はそれほど高くはない。リニア型でイオン化部、加速領域および初期エネルギーの分布を考慮した理論式を以下に示す。

$$TOF = \sqrt{\frac{2Mm_0}{qz}} (\sqrt{V_0 + \varepsilon} - \sqrt{\varepsilon}) \cdot \frac{D_0}{V_0} + \sqrt{\frac{Mm_0}{2qz}} \cdot \frac{L_0}{\sqrt{V_0 + \varepsilon}} \quad (\text{式 1-5})$$

$M$  : イオン質量数(u)、 $q$  : 素電荷  $1.6 \times 10^{-19}$  (C)、 $z$  : 電荷数、

$\varepsilon$  : イオン初期エネルギー(eV)、 $m_0$  : 原子質量単位(amu)= $1.66 \times 10^{-27}$  (kg)、  
 $D_0$  : 引き出し距離(m)、 $L_0$  : ドリフト距離(m)、 $V_0$  : 引き出し電圧 (V)

図 1-3 に、線形二段加速方式での装置構成の模式図を示す。イオンは  $P_0$  近傍から  $P_1$  までの間に空間的に均一な電場で加速された後、無電荷空間を自由飛行して検出器上の  $P_3$  に至る。また、イオンは  $P_0$  近傍から出発する際に加速方向に初期速度を持っており、この分布の平均はゼロと仮定する。例えば、図内に示したイオン 1 は加速方向と反対向き、イオン 2 は加速方向の向きに初速度を持っている。このとき全飛行時間  $t_{total}$  は次のように表せる。

$$t_{total} = \sqrt{\frac{m}{2}} \times \left\{ \begin{aligned} & \frac{2L_{a1}}{qU_{a1}} \left( \sqrt{K_{ini} + \frac{s}{L_{a1}} qU_{a1}} \pm \sqrt{K_{ini}} \right) \\ & + \frac{2L_{a2}}{qU_{a2}} \left( \sqrt{K_{ini} + \frac{s}{L_{a1}} qU_{a1} + qU_{a2}} - \sqrt{K_{ini} + \frac{s}{L_{a1}} qU_{a1}} \right) \\ & + \frac{L_d}{\sqrt{K_{ini} + \frac{s}{L_{a1}} qU_{a1} + qU_{a2}}} \end{aligned} \right\} \quad (式 1-6)$$

$K_{ini}$  は加速方向に持っていた初期速度による初期エネルギーであり、第一項内の正負の二重符号 $\pm$ は初期速度が加速方向と反対（図中のイオン 1）か加速方向と同じ向き（図中のイオン 2）かによって決まる。表式を単純化するために、質量 $m$ を持つ粒子の加速後の（すなわち図中の  $P_2$  での）平均のエネルギー  $K_0$ 、エネルギーの相対分布  $\varepsilon$  と  $\delta$ 、長さ、電位、エネルギーなどの量を次のように定義・規格化する。

$$\left. \begin{aligned} K_0 &\equiv \langle K_{ini} \rangle + \frac{\langle s \rangle}{L_{a1}} qU_{a1} + qU_{a2} \\ \delta &\equiv \frac{K_{ini} - \langle K_{ini} \rangle}{K_0} \\ \varepsilon &\equiv \delta + \frac{s - \langle s \rangle}{L_{a1}} a_1 \end{aligned} \right\} \quad (式 1-7)$$

$$\left. \begin{aligned} L_0 &\equiv L_{a1} + L_{a2} + L_d \\ l_i &\equiv \frac{L_i}{L_0}, (i = a_1, a_2, d) \\ a_1 &\equiv \frac{qU_{a1}}{K_0}, a_2 \equiv \frac{qU_{a2}}{K_0} \end{aligned} \right\} \quad (\text{式 1-8})$$

$\delta$ は初期速度の分布に伴う初期エネルギーの分布である。また、 $\varepsilon$ は加速終了後の全エネルギーの分布であり、 $\delta$ と初期位置の分布に起因するエネルギー分布の2成分からなる。飛行時間 $t_{total}$ は次のように整理された形で表せる。

$$t_{total} = L_0 \sqrt{\frac{m}{2K_0}} g(\varepsilon, \delta, a_2, a_1) a \quad (\text{式 1-9})$$

$$g(\varepsilon, \delta, a_2, a_1) \equiv \pm 2 \frac{l_{a1}}{a_1} \sqrt{\delta} + \frac{l_d}{\sqrt{1+\varepsilon}} + 2 \frac{l_{a2}}{a_2} \sqrt{1+\varepsilon} + 2 \left( \frac{l_{a1}}{a_1} - \frac{l_{a2}}{a_2} \right) \sqrt{1+\varepsilon - a_2} \quad (\text{式 1-10})$$

$$g_0 \equiv g(\varepsilon, \delta, a_2, a_1) \quad (\text{式 1-11})$$

ここで、 $g(\varepsilon, \delta, a_2, a_1)$ は無次元の実行飛行時間である。

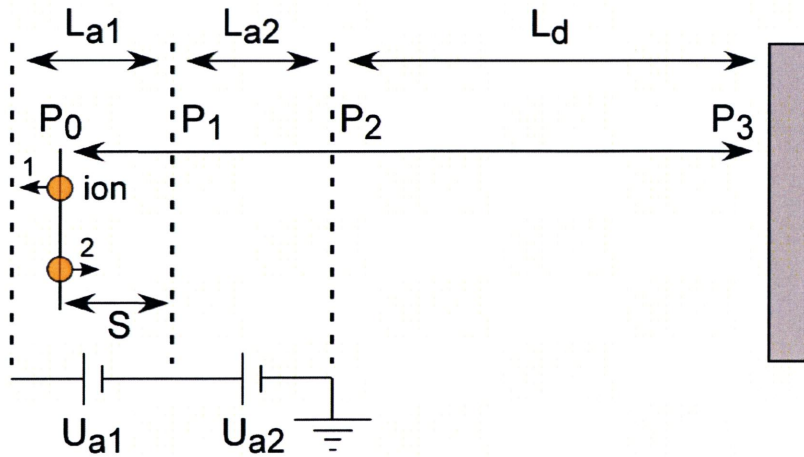


図 1-3. 線形二段加速方式の装置構成

リフレクトロン型は加速部でイオンに生じた運動エネルギー分布を収束させ質量分離能を高くすることができる。リフレクトロンでは加速されたイオンの飛行空間に加速部とは反対向きに位置する反射電場である。加速されたイオンは運動エネルギーが0に

なるまでリフレクトロン内に侵入し、逆向きの電場により再度加速される。侵入したイオンの運動エネルギーは、リフレクトロンの侵入前後で変化はないが、リフレクトロン内を飛行する距離は侵入前のイオンの運動エネルギーで異なる。例えば、同じ  $m/z$  の分子においてより高い運動エネルギーを持つイオンは長い間リフレクトロン内を通過するため、運動エネルギーによる飛行時間の広がり収束することができる。また、リフレクトロンを用いると単純にイオンの飛行距離が倍になるので、イオンの分離能も高くなる。図 1-4 にリフレクトロン飛行時間型質量分析装置の模式図を示す。ここでは、二段式リフレクトロンを考える。イオンは  $P_0$  近傍から  $P_1$  までの間に電場により加速され、 $P_1$  から  $P_2$  の間で無電場空間を飛行する。リフレクトロンにおける  $P_2$  から  $P_3$  間の電場で減速され、 $P_3$  から  $P_4$  間に電場によって反射された後、 $P_4$  から  $P_5$  間で再度加速される。加速されたイオンは無電場空間を飛行し、検出に到達する。このとき全飛行時間  $t_{total}$  は次のように表せる。

$$t_{total} = \sqrt{\frac{m}{2}} \times \left\{ \begin{aligned} & \frac{2L_a}{qU_a} \left( \sqrt{K_{ini} + \frac{s}{L_a} qU_a} \pm \sqrt{K_{ini}} \right) \\ & + \frac{4L_b}{qU_b} \left( \sqrt{K_{ini} + \frac{s}{L_a} qU_a} - \sqrt{K_{ini} + \frac{s}{L_a} qU_a - qU_b} \right) \\ & + \frac{4L_c}{qU_c} \sqrt{K_{ini} + \frac{s}{L_a} qU_a - qU_b} + \frac{L_{d1} + L_{d2}}{\sqrt{K_{ini} + \frac{s}{L_a} qU_a}} \end{aligned} \right\} \quad (式 1-12)$$

$K_{ini}$  は加速方向に持っていた初期速度による初期エネルギーであり、第一項内の  $\pm$  は初期速度が加速方向と反対（図中のイオン 1）が加速方向と同じ向き（図中のイオン 2）かによって決まる。

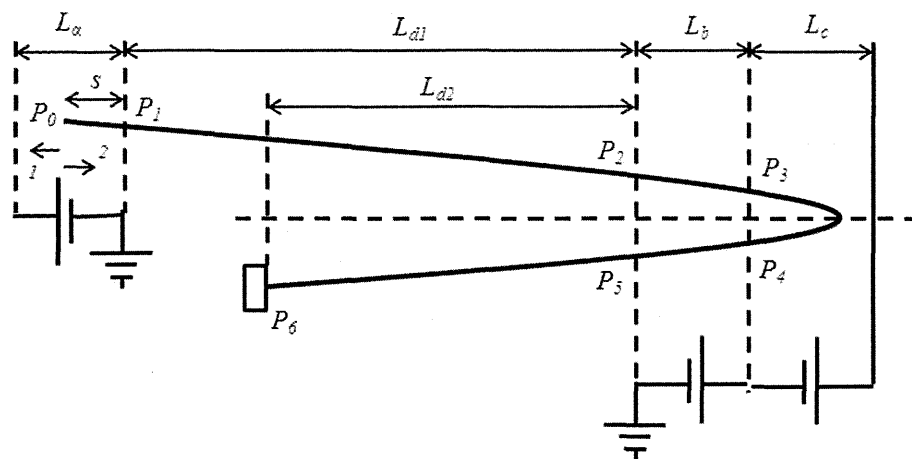


図 1-4. リフレクトロン方式の装置構成

#### 1-2-4 検出部

検出部は質量分離部で分離したイオンを検出する部分である。以下に代表的な検出部をあげる（表 1-4）。

検出器	原理・特徴
SEM	多くの装置で用いられている検出器であり、イオンが金属表面に衝突することで複数の二次電子が放出される性質を利用している。イオンの質量が大きいものほど感度が低下する。
PAD	電子増倍管の前にアルミニウム電極を設置し、高電圧を印加する。イオンをアルミニウム電極に衝突させ、二次電子を放出後、電子増倍管へ加速することで高い電子収率が得られる。高質量イオンを感度よく検出することが可能。
チャンネルトロン	二次電子増倍管を連続した表面で行う検出器。ラッパ型のガラス内側に鉛を塗布し、高電圧を印加する。鉛の電気抵抗によって連続した電気勾配ができ、連続した電子増倍管のように働く。
MCP	小さなチャンネルトロンを平面に多数並べた様な構造をしており、薄い板状になっている。表面と裏面の間に高電圧を印加して使用し、広い面積で検出可能なためイオン収束機能を持たない TOFMS などに用いられる。
アレイ検出器	数千個の小さなチャンネルトロンを直線に配列したもの。イオンの焦点面に設置することで磁場あるいは電場によって分散した複数のイオンを同時に検出可能。S/N 比の大きいスペクトルが得られるが、限られた範囲のイオンしか検出できないので、磁場や電場を段階的に切り替えて必要な範囲を測定する。
PATRIC™	MCP に生成した電子雲を MCP の裏側に設置した帯状導電性電極で検出する。イオンが到達した位置と時間を正確に検出でき、磁場などを掃引しながら連続的にアレイ検出することが可能である。

SEM : 二次電子増倍管 (Secondary Electron Multiplier)

PAD : 後段加速型検出器 (Post-Acceleration Detector)

MCP : マイクロチャンネルプレート (Micro-channel Plate)

PATRIC™: 位置・時間分解型アレイ検出器 (Position and Time Resolved Ion Counting)

表 1-4. 質量分析における主な検出部

次に、本研究で用いた MCP について簡単に説明する。

#### 1-2-4-1 MCP

MCP の構造は図 1-5 のようになっている。

### MCPの構造

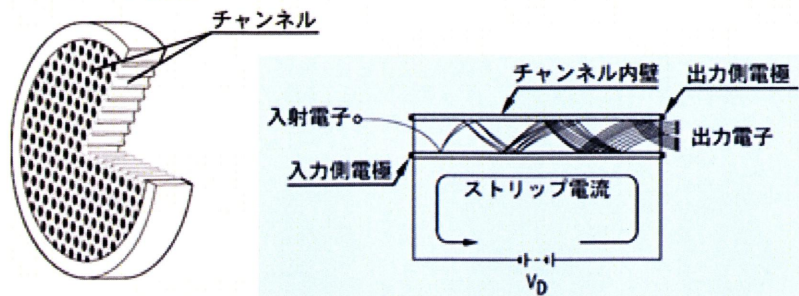


図 1-5. MCP の構造

図 1-6 に示すように、MCP の入力側・出力側 2 つの電極に電圧  $V_D$  を供給すると、チャンネル方向に電位勾配が生じる。ここで入射電子（イオン）が入力側の内壁に当たると、複数の二次電子が放出される。これらの二次電子は電位勾配によって加速されるため、初速度によって決まる放物軌道を描く。そして反対側の壁に衝突して再び二次電子を放出する。このようにして電子はチャンネルの内壁に何回も衝突しながら出力側に進んでいき、結果として指数関数的に増倍された電子が取り出される。

### ■MCPゲイン特性

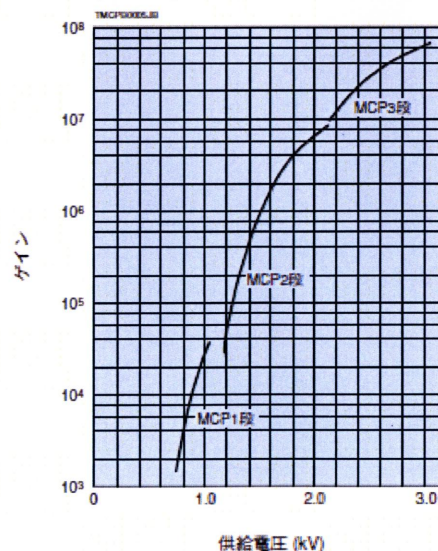


図 1-6. MCP の供給電圧とゲイン

## 1-3 分光法

分光法とは、物理的観測量の強度を周波数、エネルギー、時間などの関数として示すことで、対象物の定性・定量あるいは物性を調べる科学的手法である。

分光法のもとは、可視光の放出あるいは吸収を研究する分野であったが、光（可視光）

が電磁波の一種であることが判明した 19 世紀以降は、ラジオ波から  $\gamma$  線まで、広く電磁波の放出あるいは吸収を測定する方法を分光法と呼ぶようになった。また、光の発生、または吸収スペクトルは、物質固有のパターンと物質質量に比例したピーク強度を示すために物質の定性あるいは定量に、分析化学から天文学まで幅広く応用され利用されている。

最も一般的な分光法は電磁波を測定する方法であるが、用いる電磁波の波長領域によって、観測できる現象や用いる実験装置が大きく変わるため、検出される電磁波の波長領域による分類がしばしば行われる。また、測定される物理量（吸収、発光、光散乱等）、分光法の原理、分光する目的などによって細かく分類されている。例えば分子では、可視・紫外光では電子状態が、赤外光では振動状態が、マイクロ波では回転状態を観測することができ、それぞれ、可視・紫外分光、赤外分光、マイクロ波分光とよばれている。化学反応などの分析では、測定する物理量が時間に対してどのように変化するかを測定する時間分解分光が行われる。通常の化学反応の場合、ストップフロー法などを用いて急速に試薬を混合し、スペクトルの時間発展を観測して反応中間体や反応速度を求める。光化学反応の場合、フェムト秒レーザー等の超短パルスレーザーを使用し、過渡スペクトルを測定することで、フェムト秒レベルの極めて速い反応であっても進行する様子が観察できる。以下に、本研究で用いた分光法の原理・特徴を示す。

### 1-3-1 紫外・可視・近赤外分光法<sup>10</sup>

紫外・可視・近赤外分光法は、紫外、可視、近赤外領域の光吸収を測定する分光法である。通常、200-1500 nm 程度の波長範囲について測定する。一般に、この範囲の吸収は、分子内の電子遷移に由来する。遷移過程としては、 $\pi$ - $\pi^*$ 遷移、 $n$ - $\pi^*$ 遷移、 $d$ - $d$ 遷移、金属-配位子間電荷移動（MLCT）、原子価間電荷移動移動（IVCT）等がある。

吸収分光法は通常、吸光度と言われる指標を用いる。吸光度測定の原理は、単色光が試料を透過する間に吸収された光量を測定するものである。濃度  $c$  の試料を吸収セルに入れ、これに強度  $I_0$  の単色光が光路長  $l$  を透過したときに強度が  $I$  になったとする。単色光が試料中を  $dl$  分だけ通過したときに吸収されて減少する光量を  $-dl$  とすると、この量は微小区間  $dl$  への入射光量  $I$  に比例し、また通過距離  $dl$  にも比例する。従って、

$$-dI = k' I dl \quad (\text{式 1-13})$$

と表すことができる。これを変形すると

$$-\frac{dI}{I} = k' dl \quad (\text{式 1-14})$$

となり、両辺をそれぞれ  $I_0$  から  $I$ 、0 から  $l$  まで積分すると、

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = k' \int_0^l dl \quad (\text{式 1-15})$$

$$-(\ln I - \ln I_0) = k' l \quad (\text{式 1-16})$$

$$-\ln \frac{I}{I_0} = k'l \quad (\text{式 1-17})$$

これを常用対数に直すと、

$$-\log \frac{I}{I_0} = k_1 l \quad (\text{式 1-18})$$

という式が得られる（底の変換の結果出現する定数を  $k'$  に掛けたものを新たに  $k_1$  とした）。すなわち、透過光の強さは被測定試料の長さが増加すると指数関数的に減少する。ここで、透過した単色光の中にある溶質分子  $n$  は、試料の長さ  $l$  に比例するので、

$$-\log \frac{I}{I_0} = k_2 n \quad (\text{式 1-19})$$

とすることができる。この分子数  $n$  は濃度  $c$  に比例するので、

$$-\log \frac{I}{I_0} = k_3 c \quad (\text{式 1-20})$$

と書き換えることができる。したがって、透過光の強さは、溶液濃度が上がるに従い、やはり指数関数的に減少する。以上のことから  $-\log(I/I_0)$  は光の通過距離にも、溶液の濃度にも比例することが分かる。したがって、 $-\log(I/I_0)$  は両者の積にも比例するため、

$$-\log \frac{I}{I_0} = \epsilon c l \quad (\text{式 1-21})$$

と書くことができる。ここで、 $\epsilon$  は  $c$  をモル濃度で表したときの比例定数で、吸光係数と呼ばれる。特に、 $c$  を  $M$  で表したときの  $\epsilon$  はモル吸光係数と呼ばれ、実際はこちらの方が多用される。また、 $I/I_0$  を透過度といい、 $T$  で表す。これを % で表したときには透過率と呼び、 $T\%$  と表現する。また、 $-\log(I/I_0)$  を吸光度といい、 $A$  で表す。したがって吸光度は、

$$A = -\log T = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon c l \quad (\text{式 1-22})$$

と表すことができる。この法則は **Lambert-Beer** の法則と呼ばれ、分光測定の基本となる。この法則が成立するには、1) 測定光は単色光で、2) 溶液は透明、3) 溶質の状態は濃度に依存しない（高濃度での分子同士の会合や、逆に低濃度での解離が起きたりして吸光係数が変化しない）という条件が必要である。

分光光度計には光源、分光器、検出器の3つが必須である。これは紫外・可視・近赤外吸収スペクトル測定用の分光光度計だけでなく、蛍光光度計（蛍光を出す試料が光源に相当する）や、赤外分光光度計等でも基本的に同じである。通常の紫外・可視・近赤外分光光度計の場合は、光源として測定波長領域で発光があるもの、すなわち重水素放電管、タングステン・ハロゲンランプ、キセノンランプを用いる。光源からの光は分光器（モノクロメーター）で単色光にして試料に当てる。分光器は現在ほとんどの場合、回折格子が用いられているが、プリズムを組み合わせる場合もある。検出器としては光

電子増倍管が通常用いられる。検出された信号は増幅され、記録される。分光光度計の構成は以下のようになっている。

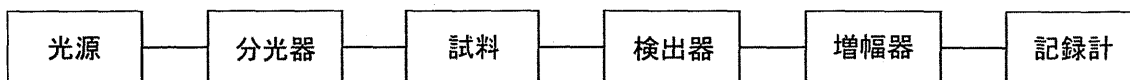


図 1-7. 分光光度計の構成

### 1-3-2 赤外分光法

赤外分光法とは、測定対象の物質に赤外線を照射し、透過（あるいは反射）光を分光することでスペクトルを得て、対象物の特性を知る方法のことをいう。対象物の分子構造や状態を知るために使用される。

物質は、赤外線を照射すると、それを構成している分子が光のエネルギーを吸収し、量子化された振動あるいは回転の状態が変化する。したがって、ある物質を透過（あるいはある物質で反射）させた赤外線は、照射した赤外線よりも、分子の運動の状態遷移に使われたエネルギー分だけ弱いものとなっている。この差を検出することで、分子に吸収されたエネルギー、言い換えれば対象分子の振動・回転の励起に必要なエネルギーが求まる。分子の振動・回転の励起に必要なエネルギーは、分子の化学構造によって異なる。したがって、赤外吸収スペクトルは、分子に固有の形を示す。これにより、対象とする物質がどのような構造であるかを知ることができ、特に有機化合物の構造決定によく使われている。また、同じ分子であっても、温度や周囲の状況によって、赤外スペクトルは微妙に変化する。これより、物質の表面構造などについても知ることができる。赤外分光法は、他の分光法に比べて感度が高いため、気体や微量の試料を対象とすることの多い物理化学の研究においてもよく使用されている。特に小さな分子の振動・回転スペクトルは非常に細かい構造まで観測できるため、理論化学によって得られた結果に実験的な裏付けを与えるものとしても利用されている。

赤外線の吸収は、分子振動に伴って双極子モーメントが変化する場合に生じる。一方、後述のラマン効果は分子の振動により分極率が変化する場合に観測される。一酸化炭素（CO）や塩化水素（HCl）などの振動は、赤外分光法でもラマン分光法でも観測される。一方、水素分子（H<sub>2</sub>）や窒素分子（N<sub>2</sub>）などの等核二原子分子では、振動が起こっても双極子モーメントは変化しないため、赤外吸収は示さない（分極率は変化するため、ラマン散乱は観測される）。

現在よく用いられている赤外分光装置は、フーリエ変換型赤外分光（Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FT-IR）である。この装置は、主に光源、試料設置部、分光部、および検出器からなる。FT-IR の分光部は、分光素子（プリズムや回折格子）の代わりに、主としてマイケルソン干渉計が用いられる。この干渉計は一枚のハーフミラーと二枚の反射鏡（固定鏡と移動鏡）より構成される。干渉計に入射した光は、ハー

フミラーによって反射光と透過光に分割される。一方の光は固定鏡で反射され、もう一方は移動鏡で反射されて、再びハーフミラーに戻り、合成されて検出器へと進行する。ハーフミラーから 2 枚の反射鏡までの光路が等しい場合は、光の干渉は生じないため、強度は最大となる。一方、移動鏡が動いて光路に差が生じた場合、2 つの反射光間で干渉が生じ、光の強度に変化が生じる。光が単色（波長  $\lambda$ ）の場合、光路差が波長の整数倍 ( $n\lambda$ ) のとき干渉によって強めあい、光の強度は極大となる。一方、光路差が  $n\lambda + \lambda/2$  となると、光の強度はゼロとなる。移動鏡を連続的に動かすと、検出器で観測される光の強度はサインカーブを描く。実際の測定では光は連続光であるから、観測される光の強度は各波長の描くサインカーブの重ね合わせとなり、干渉パターン（インターフェログラム）は波束の形を示す。この干渉パターンを高速フーリエ変換（Fast Fourier Transform; FFT）することによって、各周波数成分を横軸としたスペクトルに変換できる。

### 1-3-3 ラマン分光法

物質に光（一般に、単色のレーザー光）を照射すると、光と物質の相互作用により反射、屈折、吸収などのほかに散乱と呼ばれる現象が起こる。散乱光のなかには入射光と同じ波長の光が散乱されるレイリー散乱（弾性散乱）と、分子振動によって入射光とは異なる波長に散乱されるラマン散乱（非弾性散乱）がある。ラマン散乱光はレイリー散乱光よりも  $10^6$  倍ほど微弱な光である。その微弱な光を分光し、得られたラマンスペクトルより、分子レベルの構造を解析する手法がラマン分光法と呼ばれている。従って、主にラマン分光法では、物質内の分子や結晶の振動準位や回転準位を観測することを目的としている。ラマン散乱のなかで、入射光よりも低い振動数（長波長）領域に観測されるバンドをストークス散乱 ( $\nu_s = \nu_0 - \nu_i$ )、高い振動数（短波長）領域に観測されるバンドをアンチストークス散乱 ( $\nu_a = \nu_0 + \nu_i$ ) と呼ぶ（図 1-8）。

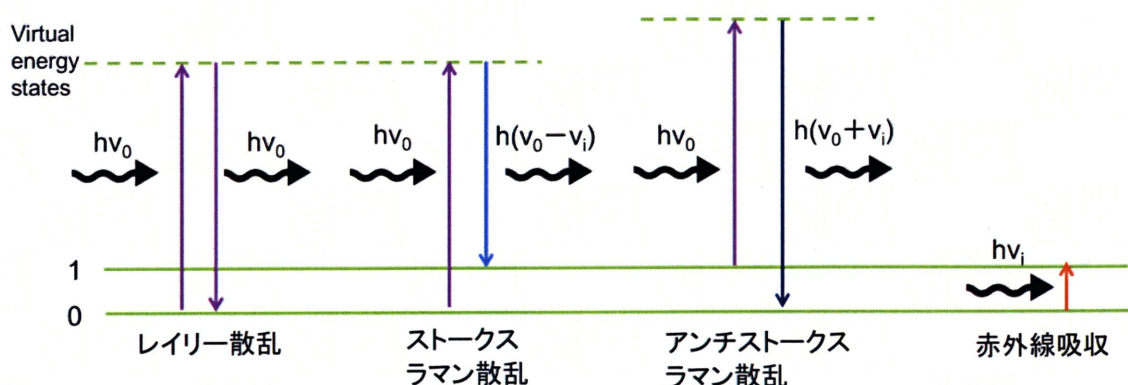


図 1-8. ストークス・アンチストークスラマン散乱過程と、レイリー散乱、赤外線吸収の各光学過程

ラマン分光法以外にも、分子の振動情報より分子構造を解析する振動分光法に赤外分光法があることを先述した。赤外分光法は、分子の振動エネルギーに相当する光エネルギーの吸収を測定する方法である。一方、ラマン分光法は、入射光に対して分子の振動エネルギー（ $-v_i$ ）だけシフトしたラマン散乱を観測する。このため、赤外分光法とラマン分光法では同じ官能基の振動モードが同じ波数に検出されることがある。原理的な違いから、ラマン分光法では、分極率（電子雲）の体積が大きく変化する対称性のよい振動モードが強く検出される。赤外分光法では、双極子モーメント（電荷の偏り）が大きい振動モードが非常に強く検出される。双方の分析手法を併用することで詳細な分子構造を解析することが可能となる。

古典的では、ラマン効果は光が物質に入射した時、固体や分子の振動・回転等により光が変調され、その結果生じたうなりが、もとの波長とは異なる波長の光として観測されることに対応する。一般に、原子・分子に光が照射されると、光電場によって電気双極子モーメント

$$P = \alpha E \quad (\text{式 1-23})$$

が、誘起される。 $\alpha$  は分極率、 $E$  は光の電場である。ここで、分極率  $\alpha$  が、分子のある振動（振動数  $v_i$  であるとする）によって

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \cos 2\pi v_i t \quad (\text{式 1-24})$$

のように、変化していたとする（ $t$  は時間）。また、入射光の電場  $E$  が振幅  $E_0$ 、振動数  $v_0$  を用いて

$$E = E_0 \cos 2\pi v_0 t \quad (\text{式 1-25})$$

と書けたとする。このとき誘起双極子モーメント  $P$  は

$$\begin{aligned} P &= \alpha E = (\alpha_0 + \alpha_1 \cos 2\pi v_i t) E_0 \cos 2\pi v_0 t \\ &= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi v_0 t + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 \cos 2\pi (v_0 - v_i) t + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 \cos 2\pi (v_0 + v_i) t \end{aligned} \quad (\text{式 1-26})$$

となり、ここで出てきた第 2 項・第 3 項がラマン散乱光に対応する。実際には、電場は 3 次元空間のベクトルであり、分極率は 6 つの独立な成分を持つ 2 階の対称テンソルである。ラマン散乱にはレイリー散乱の振動数より低くなったストークス成分と、レイリー散乱の振動数より高くなったアンチストークス成分があるが、式 1-26 の第 2 項がストークス成分・第 3 項がアンチストークス成分となる。

#### 1-3-4 蛍光分光法

蛍光分光は、光照射等により試料を励起し、その後、自然放出によって電子励起状態から電子基底状態になるときに発する光の強さを光子のエネルギーの関数として表す。

蛍光が発せられる過程を図 1-9 の Jablonski のダイアグラムで説明する。

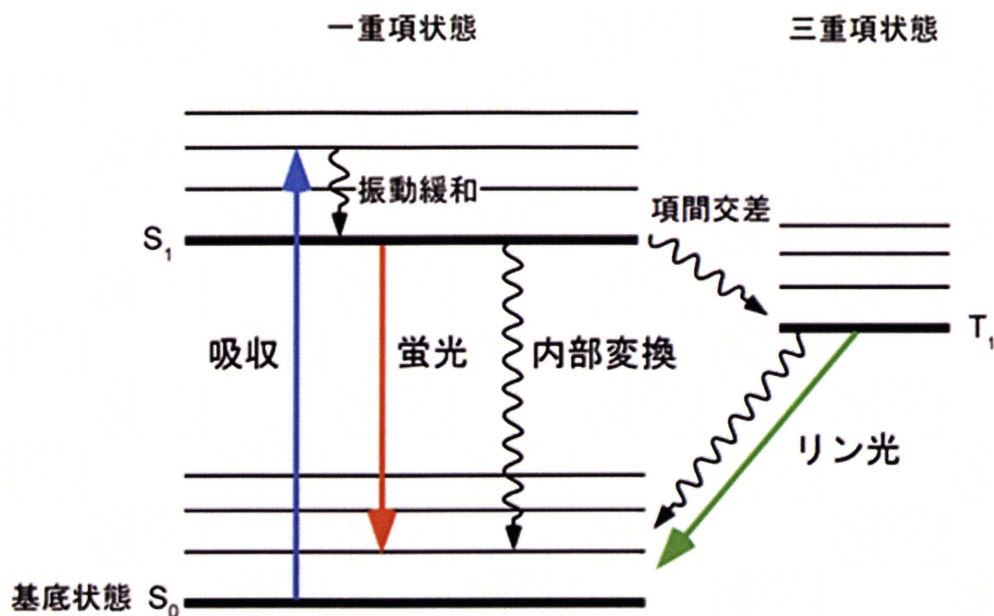


図 1-9. Jablonski のダイアグラム

まず、分子は通常、室温では、電子基底状態の振動サブレベルの基底状態にほとんど存在する。これに電子状態間のエネルギーに共鳴する光を照射することで、電子励起状態へ遷移させる。この遷移は、フェムト秒程度の時間スケールで起こり、この間、振動などによる原子核の位置の変化は無視できる（Frank-Condon の原理）。また、一般に電子励起状態の平衡核間距離は、電子基底状態のそれよりも長い。このため、遷移の結果、電子基底状態の振動基底状態と重なるの大きい電子励起状態の振動励起状態に到達する確率が高い。電子励起状態の振動励起状態や第二電子励起状態に到達した分子は、分子内緩和や無輻射遷移などの多くの緩和過程によって、ピコ秒の時間スケールで、第一電子励起状態の振動基底状態に戻る。この第一電子励起状態の振動基底状態からの自然放出による発光が蛍光スペクトルである。この発光確率は、アインシュタインの **A** 係数で記述され、個々の分子種によって異なるが、通常、ナノ秒の時間スケールで起こる。Jablonski ダイアグラムを見ればわかるように、発光のエネルギーは吸収のエネルギーより低エネルギーになっている。これは、吸収された光よりも蛍光によって発光された光の方が長波長になることと同義で、この波長のシフトをストークスシフトと呼ぶ。また、第一電子励起状態（一重項）から励起三重項状態へ移行（項間交差）し、その後基底状態に戻る発光を燐光と呼ぶ。蛍光分光法に関わりのある物理量に蛍光寿命と蛍光寿命があげられる。以下にこれらについて簡単にまとめる。

蛍光寿命は励起状態からの緩和過程に関する情報を含んだ非常に重要な値である。まず、励起状態から基底状態への緩和時間を求めることにより蛍光寿命の定義を示す。 $S_1$  状態にある分子の数の減衰速度定数を  $k$ 、 $S_1$  状態の最初の分子数を  $n_0$  とすると、ある時間 ( $t$ ) における分子数  $n$  は次の微分方程式（式 1-27）を積分して、式 1-28 で表さ

れる。

$$\frac{dn}{dt} = -nkt \quad (\text{式 1-27})$$

$$n = n_0 \exp(-kt) \quad (\text{式 1-28})$$

式 (1-28) で表される減衰は単一指数関数的減衰という。ここで、 $n$  が  $n_0$  のちょうど  $1/e$  になる時間は、蛍光寿命 ( $\tau$ ) として定義される。よって、式 (1-28) に  $n=n_0/e$  を代入し、 $t=\tau$  とすると、

$$\frac{n_0}{e} = n_0 \exp(-k\tau) \quad (\text{式 1-29})$$

$$\therefore e^{-1} = e^{-k\tau} \quad (\text{式 1-30})$$

すなわち、 $k\tau=1$  あるいは  $k=1/\tau$  となる。これは蛍光寿命と減衰速度が逆数の関係にあることを示している。図 1-9 に示すように、 $S_1$  状態からの緩和は、蛍光、内部変換、項間交差などの過程が競合して起こる現象である。先述のように、各遷移確率は  $s^{-1}$  で表される速度定数で定義できるため、蛍光の速度定数を  $k_F$ 、内部変換の速度定数を  $k_{IC}$ 、項間交差を  $k_{ISC}$ 、その他の反応など速度定数を  $k_D$  とすると、励起状態からの緩和速度  $k$  は次の式で表される。

$$k = k_F + k_{IC} + k_{ISC} + k_D \quad (\text{式 1-31})$$

ここで、蛍光以外の緩和過程がまったく起こらないと仮定すると、 $k=k_F$  となり、このときの蛍光寿命を  $\tau_0=1/k_F$  とする。これは自然放射寿命といわれ、分子が  $S_1$  状態から蛍光を放つ確率であり、アインシュタインにより、次の式で与えられている。

$$\tau_0 = \frac{3h}{64\pi^4 \tilde{\nu}^3 \mu_{10}^2} \quad (\text{式 1-32})$$

$\tilde{\nu}$  は遷移に伴う光の波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )、 $h$  はプランク定数、 $\mu_{10}$  は電子遷移 ( $S_1 \leftarrow S_0$ ) の遷移モーメントである。吸収スペクトルの積分強度は遷移モーメント  $\mu_{10}$  の二乗に比例するので、この値から自然放射寿命を概算することができる。一般に一重項励起状態の自然放射寿命は先述したようにナノ秒の時間領域である。通常、観測される蛍光寿命は蛍光以外の過程も含んだ値であるため、次式のように表される。

$$\tau = \frac{1}{k} = \frac{1}{k_F + k_{IC} + k_{ISC} + k_D} \quad (\text{式 1-33})$$

この値が実際に蛍光寿命として測定される値である。また、 $\tau$  と  $\tau_0$  の比は蛍光量子収率 ( $\Phi_F$ ) といわれ、次式で表される。

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{k_F}{k_F + k_{IC} + k_{ISC} + k_D} \quad (\text{式 1-34})$$

つまり、上記のように吸収スペクトルから  $\tau_0$  を求め、実験値  $\tau$  との比較から蛍光量子収率を求めることができる。

以上のように、蛍光寿命を測定することが分子の励起状態からの緩和過程を観測する

有力な手法であり、非常に重要な値であることを意味している。次に、蛍光寿命を測定する際にも必要な手法である時間分解分光法について説明する。

### 1-3-5 時間分解分光法

時間分解分光（超高速分光）法は、先述したように、蛍光寿命を測定する手法として用いられている。また、電子励起状態や、さらには、分子が置かれた様々な物理化学的情報さえも取得できる手法であり、現在、物理学や物理化学分野において、注目を浴びている分光法となっている。物理化学的情報とは、光化学反応過程、分子内振動、高電子励起状態の寿命、分子の回転異方性や溶媒和過程等が含まれるが、チタンサファイアレーザー等の超高速パルスレーザーが開発されたことによる影響は計り知れないものとなっている。ここでは、本研究に用いた時間分解分光法を説明する。

#### 1-3-5-1 過渡吸収分光法

過渡吸収測定は、電子励起状態の時間変化を調べることによって、光化学反応中間体の測定と同定、反応機構解明の重要な中心的手法として広く用いられてきた。この 50 年以上の間に、パルス光源としてのレーザーの進歩とともに、測定時間分解能も格段に向上し、現在ではフェムト秒の時間分解能で反応過程の追跡も可能となっている。また、これに合わせて、測定対象もラジカル、イオンラジカル、励起三重項分子などの比較的長い寿命を持つ中間体から、励起一重項分子、また振動非緩和分子、電子位相緩和などのより短寿命中間体の関与する過程が研究対象となってきている。

ピコ～フェムト秒領域の過渡吸収を測定する際には、ポンプ・プローブ法（図 1-10）という手法をよく用いる。ポンプ・プローブ法は、超短パルスレーザーを、ある遅延時間を持つ 2 つのパルス対に加工し、各パルス対の最初のパルスを「ポンプ光」、二つ目のパルスを「プローブ光」と呼び、パルス対を試料に照射する。すると、ポンプ光で励起された試料の状態の変化（緩和過程）は、プローブ光の反射率や吸収に影響を与える。従って、プローブ光の反射率や吸収を遅延時間の関数として計測すると、プローブ光を通して、ポンプ光により励起された試料の状態変化（緩和過程）を観察することができる。このとき、時間的な分解能は、パルス光の時間幅のみによって決まり、フェムト秒領域のパルスレーザーを用いた場合には、フェムト秒領域のダイナミクスを追うことが可能となる。光は、1 ps に約 0.3 mm 進む。この原理を利用して、ポンプ光、もしくはプローブ光の光路に光学遅延ステージを使用し、例えば、プローブ光の光軸の長さを 30  $\mu\text{m}$  長くさせた場合には、プローブ光がサンプルに到達する時間を 100 fs、ポンプ光よりも遅らすことができ、その時間のときのサンプルのプローブ光の吸光度を測定することができる。

## ポンプ光(分子を励起)

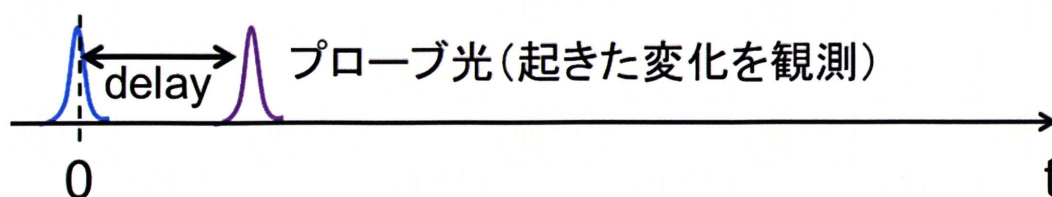


図 1-10. ポンプ・プローブ法の測定原理

### 1-3-5-2 時間分解蛍光分光法

時間分解蛍光分析法は、蛍光寿命の情報だけでなく、分子が置かれた様々な物理化学的情報（光化学反応過程、分子内振動、高電子励起状態の寿命、分子の回転異方性や溶媒和過程等）を与えてくれる非常に有用な分光手法である。時間分解蛍光測定は、これまで主に、時間相関光子計数法<sup>11-13</sup>、あるいはストリークカメラ<sup>14,15</sup>を用いて行われてきた。

最も広く用いられている時間相関光子計数法は、光パルスを用いて試料を励起し、試料から発する蛍光を光子計数（フォトンカウンティング）法によって計測する。この方法では、励起光 1 パルスに対して最大でも蛍光光子を 1 つしか測定しない。光電子増倍管の光電面から得られる蛍光 1 光子に対応する光電流は増幅されたのち、計数可能な電気的なパルスに整形される。この蛍光光子由来の電気パルスと、励起に用いた光パルス由来の電気パルスの時間間隔を時間波高変換器によって計測する。この測定を多数回行い、励起パルスからどれほどの遅延時間後に蛍光光子が観測されたかに関するヒストグラムを作ることによって、蛍光信号の時間変化を得ることができる。

一方、ストリークカメラは、図 1-11 に示すような構造をした装置である。蛍光は光電面によって電子に変換され、電極によって加速されたストリーク管の中を走る。これにタイミングを合わせてストリーク管の偏向電極板にのこぎり波的な電圧を印加すると、光電面を発した時間によって進行方向と直角方向に感じる電場が変わるので、ストリーク管の中で電子の軌道が変わる。つまり、蛍光がストリーク管に入射した時刻に応じて光電子は検出面上の異なる位置で観測されることになり、信号光の時間情報が検出面の縦方向の位置情報へと変換される。分光器と組み合わせてもう 1 つの軸に波長を分散させることで、スペクトルを時間分解して一度に測定することができる。

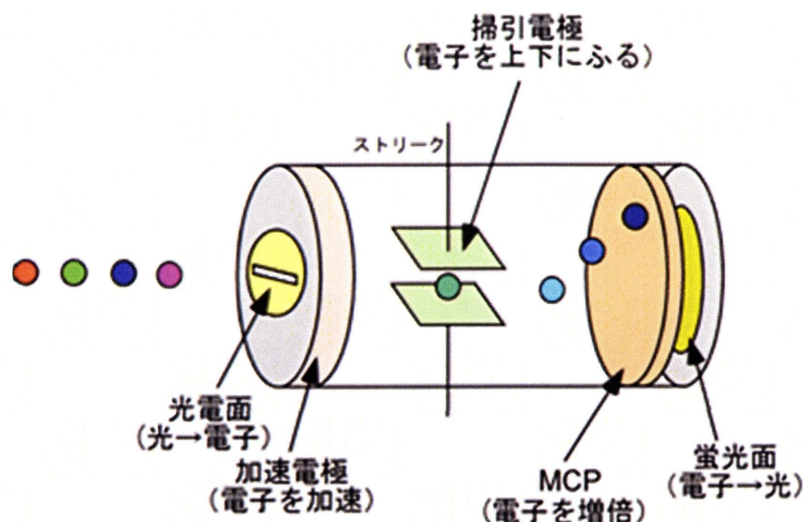


図 1-11. ストリークカメラ法の原理図

しかしながら、これらの方法はいずれも光検出器のエレクトロニクスの時間分解能を用いて蛍光の時間分解測定を行っているので、時間相関光子計数法では、**30～40 ps** の時間分解能にとどまってしまう、ストリークカメラを用いた場合も **10 ps** が限度となる。その為、これらの方法では、フェムト秒の時間分解能を達成することは難しい。一般に、時間分解分光においてフェムト秒の時間分解能を得るためには、先述したように、フェムト秒パルスを使ったポンプ・プローブ法が用いられる。このポンプ・プローブ法の原理を応用し、蛍光の時間分解測定に利用したのが蛍光アップコンバージョン法<sup>16</sup>である。

蛍光アップコンバージョン法の原理を図 1-12 に示す。まず、試料をフェムト秒パルスによって光励起する。すると試料から図のように時間変化する蛍光信号が発せられるが、これをもう 1 つの別のフェムト秒パルス（ゲート光）と合わせて非線形光学結晶に集光することで、両者の和周波光（アップコンバージョン光）を発生させる。この時発生する和周波光の強度は、ゲート光強度と時間的空間的に重なっている蛍光強度の積に比例する。そこで、ゲート光の強度を一定に保ち、ゲート光と励起光をある時間差に設定して和周波光強度を測定すると、その強度はその遅延時間の蛍光強度に比例したものとなる。つまり、遅延時間を変化させながら和周波光強度を測定し、その強度を遅延時間に対してプロットすると、それは時間分解蛍光となっている。この方法はゲート光をプローブ光とした一種のポンプ・プローブ法と考えることができ、その時間分解能は用いた光パルスの時間幅で決まる。蛍光アップコンバージョン法は、現在、フェムト秒領域の時間分解蛍光測定にもっともよく用いられている手法である<sup>17</sup>。

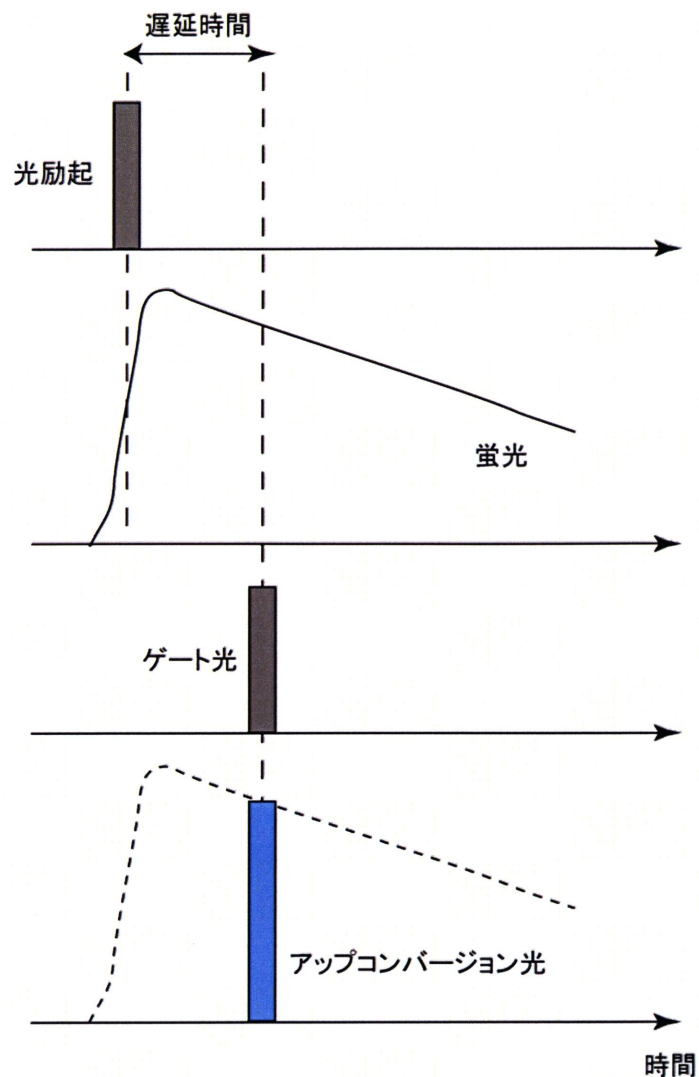


図 1-12. 時間分解蛍光アップコンバージョン法の原理図

#### 1-4 レーザー (LASER) <sup>18</sup>

レーザー (LASER) とは、光を増幅して放射するレーザー装置を指す。レーザー光は、指向性、コヒーレンス性、単色性、高輝度性、制御性がある。これらはレーザーに特有の性質である。レーザーの名は、**Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation** (輻射の誘導放出による光増幅) の頭字語から名付けられた。ここでは、レーザーの発生原理、種類などに簡単に触れておく。

レーザー発振器 (図 1-13) は、キャビティ (光共振器) と、その中に設置された媒質、および媒質をポンピング (電子をより高いエネルギー準位に持ち上げる) するための装置から構成される。キャビティは典型的には、2 枚の鏡が向かい合った構造を持っている。波長がキャビティ長さの整数分の一となるような光は、キャビティ内をくり返し往復し、定常波を形成する。媒質はポンピングにより、吸収よりも誘導放出の方

が優勢な、いわゆる反転分布状態を形成する。すると、キャビティ内の光は媒質を通過するたびに誘導放出により増幅され、特に光がキャビティに共振し定常波を形成している場合には再帰的に増幅が行われる。キャビティを形成する鏡のうち一枚を半透鏡にしておけば、そこから一部の光を外部に取り出すことができ、レーザー光が得られる。外部に取り出したことやキャビティ内での吸収・散乱等によりキャビティ内から失われる光量と、誘導放出により増加する光量とが釣り合っていれば、レーザー光はキャビティから継続的に発振される。媒質は反転分布を形成するために、三準位モデルや四準位モデルなどの量子力学的エネルギー構造を持っている必要がある。媒質のポンピングは、光励起、放電、化学反応、電子衝突等、さまざまな方法で行われる。光励起を用いるものの中には他のレーザー光源を用いる方法もある。

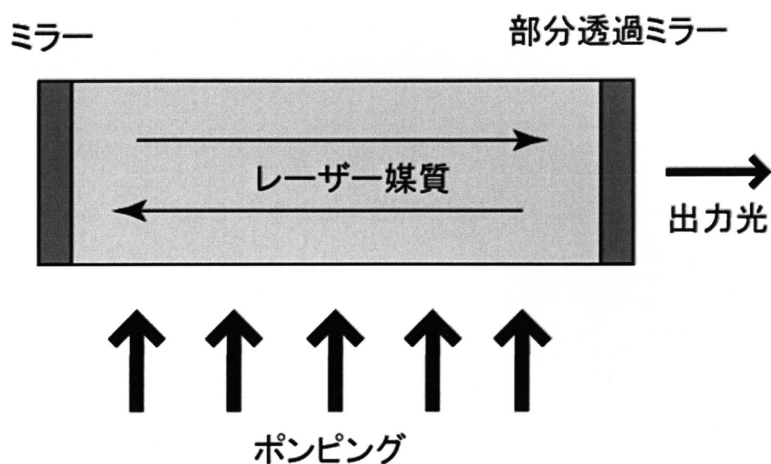


図 1-13. レーザー発振器の概略図

以下に、本研究室で使用したレーザーについて説明する。

#### 1-4-1 窒素レーザー

窒素レーザーは、ガスレーザーの一種で、放電キャビティの中に 0.03 気圧から 1 気圧程度の窒素を封入して、高圧放電によってポンピングを起こし、レーザー発振を行うものである。発光はパルス発光で、発光時間は数 ns 程度である。発光波長は、337nm で紫外光であるので、紫外光を必要とする分野で使われてきた。これは、マトリクスの光励起を必要とする、MALDI 法でも用いられており、紫外領域であるマトリクスの電子励起には、窒素レーザーがよく用いられている。また、窒素レーザーは、取扱が簡単で、ゲインも高く容易に発振し、価格も安いことから、色素レーザーのポンプソース等にも使われている。

#### 1-4-2 チタンサファイア (Ti:Sapphire) レーザー

チタンサファイアレーザーは、固体レーザーの一種である。レーザー媒質にはサファイアにチタンをドーピング（添加）した結晶を使用する。発振可能な波長は 650 nm～1100 nm の赤外から近赤外領域にかけてであるが、一番効率よく発振できるのは波長 800 nm である。励起源（ポンピング）にはアルゴンレーザーや Nd:YAG、Nd:YLF、Nd:YVO4 の第 2 高調波が用いられる。チタンサファイアレーザーはモード同期発振により超短パルス発振が可能のため、超短パルスとそれに伴う非線形現象の研究に使用されている。通常の繰り返し周波数は 70 MHz から 90 MHz であり、出力されるエネルギーは 0.5 W から 1.5 W 程度である。

また、増幅器により、単パルス当たりのエネルギーを数 mJ にまで高めることができる。この増幅はチャープパルス増幅法を用いている。チャープパルス増幅法とは、図 1-14 のように一度発振した超短パルスレーザー光を、2 枚の回折格子で構成されているパルス幅伸張器を使用することでパルス幅を広げ、その後、レーザー発振器と似た構造をしている再生増幅器内で増幅し、最後にパルス圧縮器を使用して圧縮する手法である。一度パルス幅を広げる主な理由として、パルス幅が小さいと増幅時の光強度が極端に大きくなり、レーザー光が光学系を通過する際にレンズやミラーを破壊してしまうことがあげられる。また、数十フェムト秒のレーザーパルスは、レンズやビームスプリッター等の透過系の光学素子を通過すると、パルス幅が長くなってしまう性質があるので、パルス幅を短い状態に保つことにも有効である。

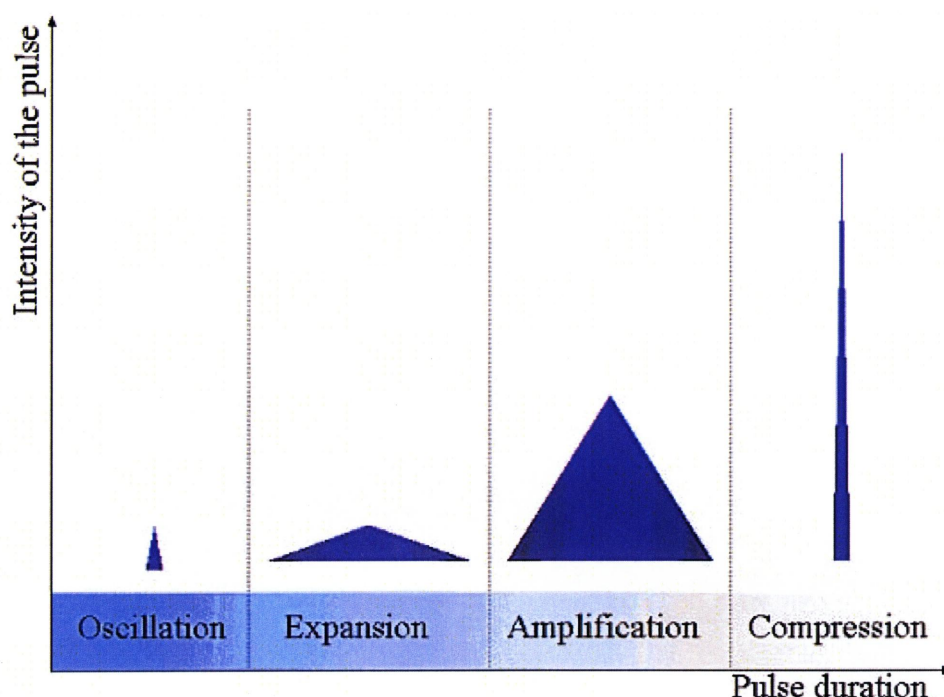


図 1-14. チャープパルス増幅法の増幅原理

### 1-5 多環芳香族炭化水素 (Polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs)

多環芳香族炭化水素 (Polycyclic aromatic hydrocarbons; PAHs) は、ヘテロ原子や置換基を含まない芳香環が縮合した炭化水素の総称である。主な PAHs を表 1-5 に示す。

PAHs には四員環、五員環、六員環、そして七員環のものなどがあるが、最も有名なのは六員環のものである。六員環でのみ構成されるものは結合交代多環芳香族炭化水素と呼ばれる。そのうちのいくつかはベンゼノイド多環芳香族炭化水素と呼ばれる。6 個以下の縮合芳香環からなる PAHs は小さな PAHs、6 個より多いものは大きい PAHs としばしば呼ばれる。様々な小さな PAHs が販売されているため、PAHs の研究の大半は 6 環以下で行われた。PAHs はその環構造の違いによって特徴的かつユニークな UV 吸収帯を持つ。これは PAHs の同定に特に便利である。また、多くの PAHs は蛍光性であり、特徴的な波長の光を放出する。本研究では、この UV 吸収体に注目をした。従来の MALDI 法のマトリクス分子は先述した通り、UV 波長領域に吸収体を持っており、サンプル分子へ間接的にエネルギーを受け渡している。この類似した性質を利用して、PAHs をモデル分子とした。また、PAHs のある組み合わせでは、片方がドナー、もう片方がアクセプターとして働き、励起エネルギー移動を起こすことが知られている。これは似た分子構造であり、さらに、励起エネルギー準位が近いエネルギーに位置している組み合わせがあることから、このような励起エネルギー移動が起こる。詳細は後の章で述べ

るが、このエネルギー移動が MALDI 法のマトリクスとサンプルのモデル分子として必要であり、イオン化を簡素化することに役立っている。例えば、本研究で主に用いたモデル分子の組み合わせとしてアントラセンとテトラセンの組み合わせがある。ここでは、アントラセンを従来の MALDI 法のマトリクスとして、テトラセンをサンプルとして用いている。アントラセンとテトラセンの組み合わせでは、アントラセンの蛍光スペクトルとテトラセンの吸収スペクトルの重なりがある為、アントラセンからテトラセンへの励起エネルギー移動が起こる。アントラセンのような有機分子は光励起することによって、結晶中に励起子が形成する。その有機結晶中に生成するフレンケル型の励起子は、格子振動を量子化した光子と強く相互作用するために、励起子は分子ごとにしばしば留まり、ホッピングと呼ばれるようなインコヒーレントな伝播を行う。その後、テトラセンを微量に含んだアントラセン-テトラセン混合結晶はスペクトルの重なりがある為にテトラセンへ双極子-双極子相互作用により、つまり FRET (Fluorescence Resonance Energy Transfer) によりエネルギーを伝えることが知られている。MALDI 法はマトリクスの電子励起によってサンプルへエネルギーを伝え、余剰のエネルギーを与えずに非解離にサンプルを検出できる方法である。従って、マトリクスからサンプルへのエネルギー移動とアントラセンからテトラセンへのエネルギー移動は類似した過程なので、MALDI 法のマトリクスとサンプルの簡素な系としてのモデル分子としてアントラセンとテトラセンを採用している。

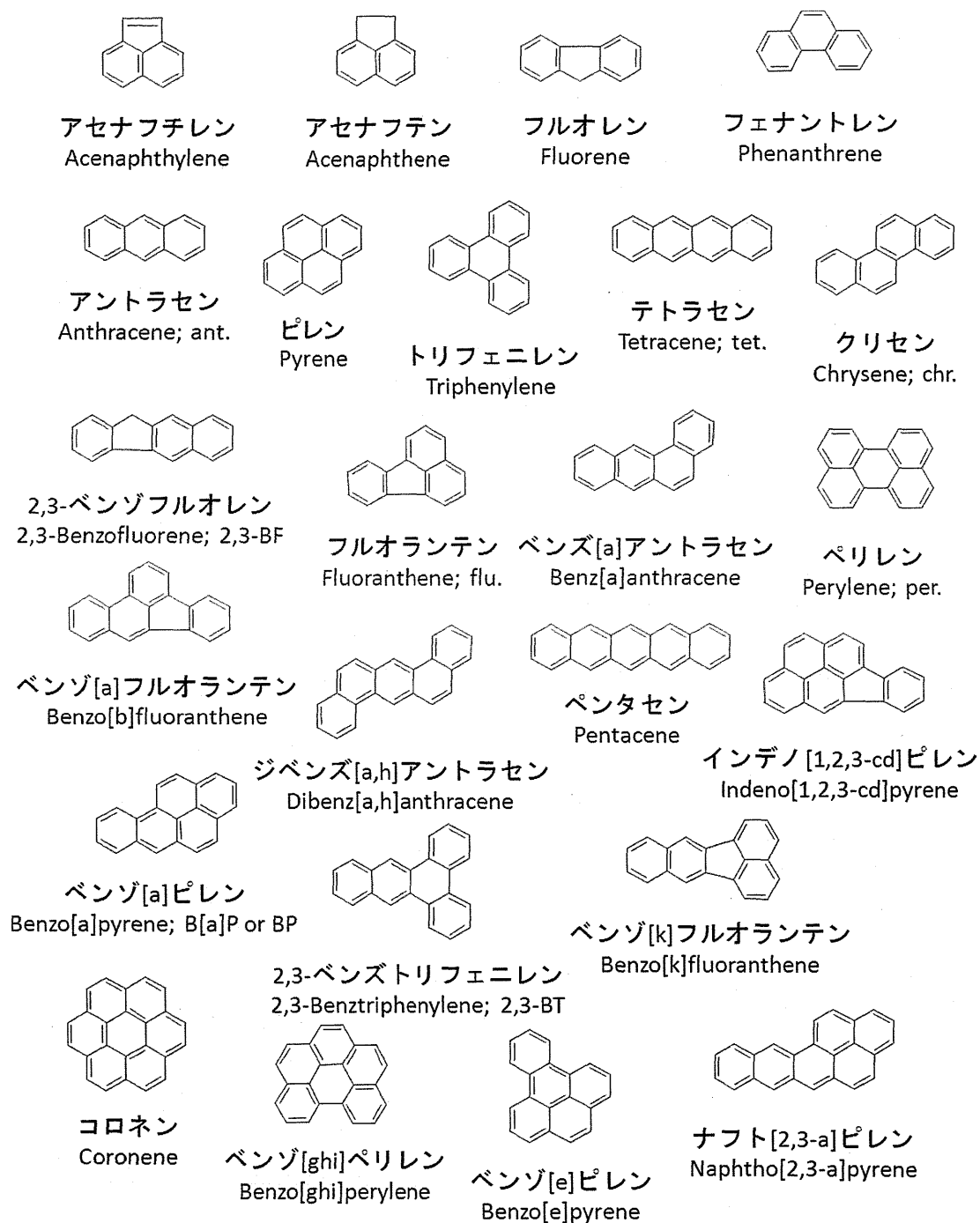


表 1-5. 主な PAHs

また、PAHs のいくつかは発癌性、変異原、催奇形物質であることが確認されている。とくに、PAHs の一つ、ベンゾ[a]ピレンは初めて発癌性が見つかったことで有名である。アメリカ合衆国環境保護庁は 7 種（ベンズ[a]アントラセン、ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[k]フルオランテン、クリセン、ジベンズ[a,h]アントラセン、イ

ンデノ[1,2,3-cd]ピレン)のPAHsを発癌性物質に分類している。また、変異原、催奇形物質であることが知られているものを含ませると、ベンズ[a]アントラセン、クリセン、ベンゾ[b]フルオランテン、ベンゾ[j]フルオランテン、ベンゾ[k]フルオランテン、ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[ghi]ペリレン、コロネン、ジベンズ[a,h]アントラセン、インデノ[1,2,3-cd]ピレン、オバレンとなる。このように、PAHsはヒトに対して悪影響を及ぼすものが多いが、これに加え、油や石炭、乾留液(タール)の沈殿物、化石燃料やバイオマス燃料の燃焼の副生成物、焼き肉のように加熱処理した食物、さらには、土壌中の堆積物と油性物質、炭素を含む物質(木材、タバコ、脂肪、香など)の不完全燃焼による生成物など、ヒトへの暴露源が多い状況となっている。従って、有害な物質が高感度に、さらには、簡単に測定できる手法が必要となっている。本研究では、その足掛かりとして、PAHs間のエネルギー移動を用いたPAHsの高感度分析の可能性を調査した。

## 1-6 解析法

時間分解蛍光測定やフェムト秒時間分解質量分析測定等によって得られたデータからさまざまな情報を取り出すには数式を用いたfittingによる解析が必要である。ここではfittingに使用したガウス関数の導出、ガウス関数とガウス関数のコンボリューション、蛍光の緩和過程の指数関数的減衰やエネルギー移動による上昇、時間分解質量分析法による脱離量の増加量の度合いをfittingするためのガウス関数と指数関数のコンボリューションの導出方法を示す。

### 1-6-1 fitting に使用したガウス関数の導出

図 1-15 に示すガウス型の一般式は

$$y = b \exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right) \quad (\text{式 1-35})$$

で表わされる。

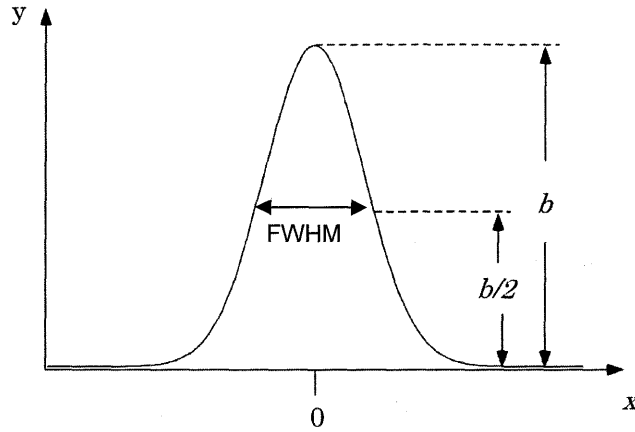


図 1-15. ガウス型関数

$x=0$  のとき  $y=b$  であるので、半値は  $b/2$  である。この値を与える  $x$  の値は、次式となる。

$$\frac{b}{2} = b \exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right) \quad (\text{式 1-36})$$

自然対数をとると、次式となる。

$$\left. \begin{aligned} \ln\left(\frac{1}{2}\right) &= -\frac{x^2}{a^2} \\ x^2 &= a^2 \ln 2 \\ \therefore x &= a\sqrt{\ln 2} \end{aligned} \right\} \quad (\text{式 1-37})$$

ガウス型の半値全幅 (Full Width Half Maximum; FWHM) は  $2x$  であるので、

$FWHM = 2a\sqrt{\ln 2} \equiv \Delta$  とすると、

$$a = \frac{\Delta}{2\sqrt{\ln 2}} \quad (\text{式 1-38})$$

となり、以上より、半値幅で表したガウス型関数は、

$$y = b \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{\Delta^2} x^2\right) \quad (\text{式 1-39})$$

と表せる。この式をもとに、実際に fitting に用いるガウス関数を次のように設定した。

$$y = w_0 \exp\left\{-\frac{4 \ln 2}{w_2^2} (x - w_1)^2\right\} + w_3 \quad (\text{式 1-40})$$

### 1-6-2 ガウス型とガウス型のコンボリューション

まず、ガウス型関数の積分値を 1 に規格化する。

$$\int_{-\infty}^{\infty} y dx = \int_{-\infty}^{\infty} b \exp\left(-\frac{x^2}{a^2}\right) dx = ab\sqrt{\pi} = 1 \quad (\text{式 1-41})$$

式 1-41 は積分公式  $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\lambda x^2) dx = (\pi/\lambda)^{\frac{1}{2}}$  を用いた。すると、

$$\therefore b = \frac{1}{a\sqrt{\pi}} \quad (\text{式 1-42})$$

となる。ここで  $a = \frac{\Delta}{2\sqrt{\ln 2}}$  から、

$$b = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta\sqrt{\pi}} \quad (\text{式 1-43})$$

以上より、半値幅で表した面積 1 の規格化ガウス関数は、

$$y = \frac{2}{\Delta} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\frac{4\ln 2}{\Delta^2} x^2\right) \quad (\text{式 1-44})$$

となる。式 1-44 で、 $\frac{\Delta'^2}{4\ln 2} = k$  とすると、 $\Delta' = 2\sqrt{k\ln 2}$  となる。規格化した一方のガウス関数を、

$$y' = \frac{1}{\sqrt{k\pi}} \exp\left(-\frac{x'^2}{k}\right) \quad (\text{式 1-45})$$

とする。もう一方のコンボリューションされるガウス関数を、

$$y = b \exp\left(-\frac{x^2}{c}\right) \quad (\text{式 1-46})$$

とする  $\left(c = \frac{\Delta^2}{4\ln 2}\right)$ 。得られる信号としては、

$$\left. \begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{k\pi}} \exp\left(-\frac{x'^2}{k}\right) \cdot b \exp\left\{-\frac{(x-x')}{c}\right\} dx' \\ & \therefore \frac{b}{\sqrt{a\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{c}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{-cx'^2 + 2kxx' - kx'^2}{kc}\right) dx' \end{aligned} \right\} \quad (\text{式 1-47})$$

となり、ここで、 $\frac{b}{\sqrt{a\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{c}\right) \equiv A$  とすると、

$$\left. \begin{aligned} & A \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{(k+c)}{kc} x'^2 + \frac{2kx}{kc} x' \right\} dx' \\ & \therefore A \exp \left\{ \frac{kx^2}{c(k+c)} \right\} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{(k+c)}{kc} \left( x' - \frac{kx}{k+c} \right)^2 \right\} dx' \end{aligned} \right\} \quad (\text{式 1-48})$$

さらに、 $\exp \left\{ \frac{kx^2}{c(k+c)} \right\} \equiv B$ 、 $\frac{(k+c)}{kc} \left( x' - \frac{kx}{k+c} \right)^2 \equiv X^2$  とすると、

$$\left. \begin{aligned} X &= \sqrt{\frac{k+c}{kc}} \left( x' - \frac{kx}{k+c} \right) \\ \therefore dX &= \sqrt{\frac{k+c}{kc}} dx' \end{aligned} \right\} \quad (\text{式 1-49})$$

$x'$  が  $-\infty \rightarrow +\infty$  のとき、 $X$  は  $-\infty \rightarrow +\infty$  であるので、信号は（積分公式

$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi}$  より、）、

$$AB \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-X^2) dX \cdot \sqrt{\frac{kc}{k+c}} = AB \sqrt{\pi} \cdot \sqrt{\frac{kc}{k+c}} \quad (\text{式 1-50})$$

$AB$  に元の値を代入すると、

$$\frac{b\sqrt{c}}{\sqrt{k+c}} \exp \left( -\frac{x^2}{k+c} \right) \quad (\text{式 1-51})$$

以上より、コンボルトした後の形もガウス型になっていることがわかる。 $k+c=G$  と

すると、 $G = \frac{\Delta_G^2}{4 \ln 2}$  と半値幅を用いて書く。 $k = \frac{\Delta'^2}{4 \ln 2}$ 、 $c = \frac{\Delta^2}{4 \ln 2}$  なので、

$$\therefore \Delta'^2 + \Delta^2 = \Delta_G^2 \quad (\text{式 1-52})$$

$\Delta' = \Delta$  である場合、式 1-52 は次式のように表される。

$$2\Delta^2 = \Delta_G^2 \quad (\text{式 1-53})$$

### 1-6-3 指数関数とガウス型のコンボリューション

蛍光緩和等の解析用関数として指数関数とガウス型のコンボリューションを考える。応答関数を横軸が時間  $t$  のときのガウス型関数であるとする、式 1-44 より、半値幅で

表した面積 1 の規格化ガウス関数は、 $y = \frac{2}{\Delta} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left( -\frac{4 \ln 2}{\Delta^2} x^2 \right)$  と表すことができ

るため、

$$g(t) = \frac{2}{\Delta} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-\frac{4 \ln 2}{\Delta^2} x^2\right) \quad (\text{式 1-54})$$

となる。ここで  $\frac{\Delta^2}{4 \ln 2} = a$  とすると、 $\Delta = 2\sqrt{a \ln 2}$  より、

$$g(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi a}} \exp\left(-\frac{1}{a} t^2\right) \quad (\text{式 1-55})$$

コンボリューションされる指数関数は、

$$y = b \exp(-kt) \quad (\text{式 1-56})$$

従って、式 1-55 と式 1-56 をコンボリューションして得られる信号は、

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{\pi a}} \exp\left(-\frac{t'}{a}\right) b \exp[-k(t-t')] dt' \quad (\text{式 1-57})$$

$t-t' > 0$  の部分が必要とする範囲なので  $t > t'$  ( $t'$  は  $t$  まで)。従って、

$$\left. \begin{aligned} & (\text{式 1-57}) \\ &= \int_{-\infty}^t \frac{b}{\sqrt{\pi a}} \exp\left(-\frac{t'^2}{a} - kt + kt'\right) dt' \\ &= \frac{b}{\sqrt{\pi a}} \exp(-kt) \exp\left(\frac{ak^2}{4}\right) \int_{-\infty}^t \exp\left\{-\frac{1}{a}(t'^2 - akt')\right\} dt' \\ &= \frac{b}{\sqrt{\pi a}} \exp(-kt) \exp\left(\frac{ak^2}{4}\right) \int_{-\infty}^t \exp\left\{-\frac{1}{a}\left(t'^2 - \frac{ak}{2}t'\right)^2\right\} dt' \end{aligned} \right\} \quad (\text{式 1-58})$$

ここで、 $\frac{1}{a}(t' - \frac{ak}{2})^2 = X^2$  とすると、 $\frac{1}{\sqrt{a}}(t' - \frac{ak}{2}) = X$  となり、 $\frac{1}{\sqrt{a}} dt' = dX$ 。さら

に、 $t'$  が  $-\infty \rightarrow t$  のとき、 $X$  は  $-\infty \rightarrow \frac{1}{\sqrt{a}}(t - \frac{ak}{2})$  となる。 $\frac{1}{\sqrt{a}}(t - \frac{ak}{2}) = \alpha$  とすると、

$$\left. \begin{aligned} & (\text{式 1-58}) = \\ & \frac{b}{\sqrt{\pi a}} \exp(-kt) \exp\left(\frac{ak^2}{4}\right) \int_{-\infty}^{\alpha} \exp(-X^2) \sqrt{a} dX \end{aligned} \right\} \quad (\text{式 1-59})$$

ここで、 $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\lambda x^2) dx = \left(\frac{\pi}{\lambda}\right)^{\frac{1}{2}}$  より、

(式 1-59)

$$\left. \begin{aligned} &= \frac{b}{\sqrt{\pi a}} \exp(-kt) \exp\left(\frac{ak^2}{4}\right) \sqrt{a} \left[ \frac{\sqrt{\pi}}{2} + \int_0^{\alpha} \exp(-X^2) dX \right] \\ &= \frac{b}{2} \exp(-kt) \exp\left(\frac{ak^2}{4}\right) [1 + \operatorname{erf}(\alpha)] \end{aligned} \right\} \quad (\text{式 1-60})$$

式 1-60 は指数関数とガウス型のコンボルトさせた式である。蛍光の緩和過程等を解析するうえで、式 1-60 により時間分解蛍光等を **fitting** することができる。この式で **fitting** することによって時間分解蛍光測定等により得られた緩和過程等の時定数を決定した。

## 1-7 研究目的

先述したように現在広く普及している MALDI 法だが、その MALDI 法においても課題はのこっている。本節では、MALDI 法の課題、本修士論文の着想点及び目的について述べる。

### 1-7-1 課題

2002 年に田中耕一氏がノーベル化学賞を受賞したことで有名な MALDI 法は、その特徴の一つであるソフトイオン化の為に今まで測ることのできなかつた大型の生体分子の測定を可能にし、医学、生物学などの幅広い分野に多大なる恩恵をもたらしている。しかし、それまでのイオン化法（電子イオン化 (EI)、化学イオン化 (CI) 等）と異なり、MALDI 法はその名の通り、脱離/イオン化という 2 つのプロセスを経ているので、イオンが検出される機構が非常に複雑になり、その機構を解明することは困難を極めていいる。種々の先行研究により、そのイオン化機構に関してはいくつかの提案がなされているが、脱離機構に関してはほとんど明らかになっていない。この脱離機構を解明することは、MALDI 法の汎用性や応用性を高めることにつながる可能性を秘めている。例えば、MALDI 法ではアルカン等、測定できない物質が多々あるが、機構解明によって、今まで測ることのできなかつた分子を定性分析できるかもしれない。また、MALDI 法をはじめとする結晶状態のサンプルを質量分析する LDI 法では、レーザーの各ショット間の検出強度のばらつきが大きいため、定量分析ができないという欠点がある。脱離機構解明によって、脱離量を理論的に計算することができれば、LDI 法を定量分析する足がかりを掴めるかもしれない。また、機構解明によって MALDI 法を応用することにより、極微量分析ができる可能性を秘めている。

### 1-7-2 目的

本研究では上記の課題で挙げられた MALDI 法の脱離機構解明を目的としている。この目的の為に、2 つの新たな取り組みを行った。

まず一つ目は、分子の動きをリアルタイムで観察するというものである。脱離過程というのは、結晶状態にあるサンプル分子がレーザーからの何らかのエネルギーを受け取り、気相へと移動する過程である。つまり、脱離というのは、分子の運動であることがわかる。この運動の時間スケールは分子の運動なので、ピコ～フェムト秒領域で起こると考えられる。この分子運動を観測する為に新たに開発したのが、フェムト秒時間分解質量分析法である。この装置の仕組みは4章で詳細に説明するが、簡単に述べると、ある時間での分子の動きをストロボ撮影のように動きを止めて観る手法である。この装置を用いて、脱離機構解明に取り組んだ。

二つ目は、新規モデル分子を提案した。従来の MALDI 法では先述したように、イオン化過程と脱離過程が複合的に行われているので、脱離過程を取り出すことが困難な状態である。そこで、MALDI 法におけるマトリクスとサンプルの役割を簡素化し、イオン化をプロトン化ではなく、電子を1つ取り去るイオン化にしたのが、本研究で用いたモデル分子である。モデル分子では、マトリクスの役割にアントラセン、サンプルの役割としてテトラセンを用いた。本研究では、この組み合わせを TDA (Tetracene-Doped Anthracene) 結晶と称している。

これらの新たな試みを行い、MALDI 法の脱離機構解明に取り組んだ。

### 1-7-3 本論文の構成

本論文は第1章から第6章までで構成されている。以下に本論文の概略を記す。

第1章 研究背景、質量分析法について説明し、さらに、本研究で用いている手法、装置、物質の解説をした。また、課題点などを挙げながら、本研究への動機づけを記述した。

第2章 PAHs 間の励起エネルギー移動について説明した。また、励起エネルギー移動と質量分析法の相関性について考察した。

第3章 ns-LDI-MS を用いて TDA 結晶中のテトラセンのイオン化メカニズムを考察した。また、励起子の拡散距離、励起速度を理論計算によって算出した。

第4章 フェムト秒時間分解質量分析法を用いて MALDI 法の脱離過程解明に取り組んだ。装置や前実験の時間合わせの方法についても記述した。

第5章 第4章で新たにわかった脱離過程には分子間振動励起が必要であるということを確認づける為に、誘導ラマン励起を利用し、直接振動モードを励起することに

よって、脱離過程と相関性があるのかを考察した。

## 第6章 総括

## 第2章 PAHs 間の励起エネルギー移動と ns-LDI-MS 測定との

### 関連性

#### 2-1 フェルスター機構<sup>19</sup>

前の章で、アントラセンの蛍光スペクトルとテトラセンの吸収スペクトルの重なりがある為、アントラセンからテトラセンへ双極子-双極子相互作用により、つまり FRET によりエネルギーを伝えることが知られていると述べたが、FRET というのは Förster Resonance Energy Transfer の略でもある。従って、この励起エネルギー移動はフェルスター (Förster) 機構によるものである。

フェルスター機構とは、一般的に、近接した 2 個の色素分子 (または発色団) の間で励起エネルギーが電磁波にならず電子の共鳴により直接移動する現象である。このため、一方の分子 (ドナー (Donor)) で吸収された光のエネルギーによって他方の分子 (アクセプター (Acceptor)) にエネルギーが移動し、アクセプターが蛍光分子の場合はアクセプターから蛍光が放射される。ドナーの蛍光スペクトルとアクセプターの吸収スペクトルの重なり積分が大きいほど、エネルギー移動が起こりやすくなる。フェルスター機構の観察手段の 1 つとして、ドナーの吸収スペクトルに相当する光でドナーを励起し、アクセプターから放射される蛍光強度の増加を検出する方法がある。これ以外にも、ドナーの蛍光強度や蛍光寿命の変化を測定したりする方法もある。

フェルスター機構の概念図を図 2-1 に示す。概念図の通り、ドナー分子の励起状態の方がアクセプター分子の励起状態よりもエネルギー的に高いときに、エネルギー移動が起こる。また、この機構からも分かるようにフェルスター機構では分子間の接触 (衝突) の必要がない。そのため、極低温で分子の熱運動がほとんどないような状態でも起こり得る。従って、分子間の距離がそれなりに遠くても起こり得ることが知られており、その有効半径は 1~10 nm とされている。

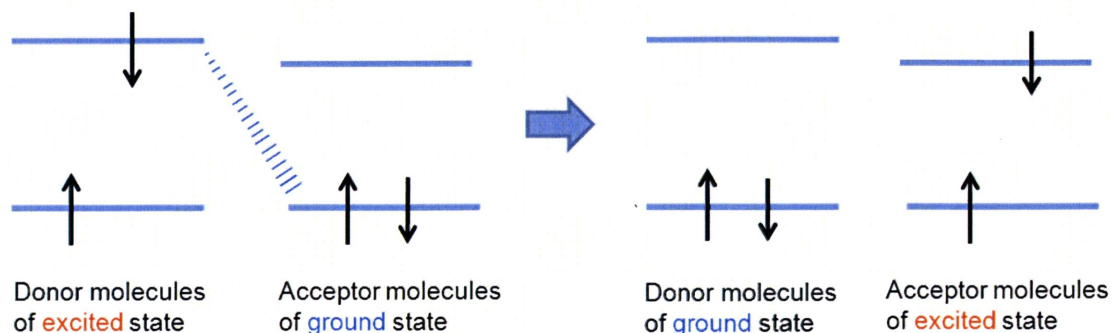


図 2-1. フェルスター機構の概念図

また、フェルスター機構にはエネルギー移動速度を表す「フェルスターの式」という式がある。以下にフェルスターの式を示す。

$$k^{A \rightarrow B} = \frac{9000 \ln 10}{128 \pi^5 n^4 N_A \tau_0^a} \cdot \frac{\kappa^2}{R^6} \int f_a(\tilde{\nu}) \varepsilon_b(\tilde{\nu}) \frac{d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^4} \quad (\text{式 2-1})$$

$n$  はドナー、アクセプターの周囲の屈折率、 $N_A$  はアボガドロ定数、 $\tau_0^a$  はドナーの自然寿命、 $R$  はドナーとアクセプターの距離 (cm)、 $\tilde{\nu}$  は波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )、 $\kappa$  は配向因子、 $\varepsilon_b(\tilde{\nu})$  はアクセプターのモル吸光係数 ( $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{dm}^3$ )、 $f_a(\tilde{\nu})$  はドナーの発光スペクトルの形状関数 (規格化) を示している。式 2-1 から、エネルギー移動速度は、①ドナーとアクセプター間の距離  $R$ 、②ドナーの発光スペクトルとアクセプターの吸収スペクトルの重なり  $J = \int f_a(\tilde{\nu}) \varepsilon_b(\tilde{\nu}) \frac{d\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}^4}$ 、③ドナーの発光双極子モーメントとアクセプターの吸収双極子モーメントとの相対配向  $\kappa$  に依存している。また、エネルギー移動遷移の量子収率、すなわちドナー励起数あたりのエネルギー移動数の割合で定義される FRET 効率  $E$  は速度論的に次式で表現できる。

$$E = \frac{k^{A \rightarrow B}}{k^{A \rightarrow B} + k_f + \sum k_i} \quad (\text{式 2-2})$$

ここで、 $k_f$  は輻射減衰速度、 $k_i$  は他の脱励起経路の速度定数である。また、さらに、双極子-双極子カップリングにより次式でも表すことができる。

$$E = \frac{1}{1 + (R/R_0)^6} \quad (\text{式 2-3})$$

ここで  $R_0$  は「フェルスター距離」と呼ばれ、エネルギー移動効率が 50% でのドナーとアクセプターの距離である。つまり、FRET 効率  $E$  も、エネルギー移動速度  $k^{A \rightarrow B}$  と同様に、ドナーとアクセプター間の距離  $R$  の 6 乗に反比例する。

次に、エネルギー移動機構の説明の際、フェルスター機構とは異なる機構で登場するエネルギー移動機構を簡単に説明する。それはデクスター (Dexter) 機構という機構である。

デクスター機構の概略図を図 2-2 に示す。この機構は別名、電子交換機構と呼ばれている。この機構ではその名の通り励起状態のドナーの電子と基底状態のアクセプターの電子を交換し合うことによりエネルギー移動が起こる。つまり、ドナーとアクセプター間の波動関数の重なり、分子間の接触 (衝突) の必要がある。この有効半径は 15~20Å と小さく、本研究の結晶状態の系では、フェルスター機構が優先的に起こっていると考えられる。

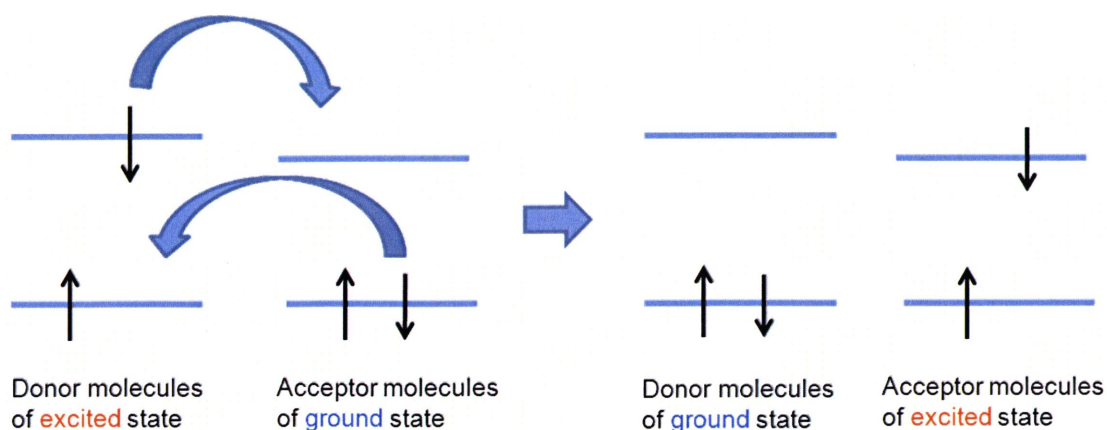


図 2-2. デクスター機構の概念図

次節以降では、本節で述べたフェルスターの式の重なり積分  $J$  に注目し、様々な PAHs の組み合わせにおいて重なり積分  $J$  に値を持つかどうかを検討し、実際にエネルギー移動が起こるのかどうかを確認した。

## 2-2 様々な PAHs の組み合わせによるフェルスターの式の重なり積分の検討

本節では、まず、本研究で主に用いられているアントラセンとテトラセンの組み合わせで重なり積分  $J$  を算出した。アントラセン（ドナー）の蛍光スペクトルとテトラセン（アクセプター）の吸収スペクトルを測定し、重なり積分  $J$  に値を持つかどうかを確認した。次に、ドナーとして、アントラセン、テトラセン、ペリレン、クリセン、フルオランテン、ベンゾ[a]ピレン、2,3-ベンゾトリフェニレン、2,3-ベンゾフルオレン、アクセプターとして、アントラセン、テトラセン、ペリレン、クリセン、フルオランテン、ベンゾ[a]ピレン、2,3-ベンゾトリフェニレン、2,3-ベンゾフルオレンを用い、それぞれの組み合わせで重なり積分  $J$  に値をもつかどうかを検討した。実験条件は以下の通りである（表 2-1,2）。

試料	濃度 (mol/l)
アントラセン	$3.30 \times 10^{-3}$ (蛍光)、 $3.30 \times 10^{-5}$ (吸収)
テトラセン	$3.35 \times 10^{-5}$ (蛍光、吸収)
ペリレン	$3.47 \times 10^{-5}$ (蛍光、吸収)
クリセン	$3.44 \times 10^{-5}$ (蛍光、吸収)
フルオランテン	$3.18 \times 10^{-5}$ (蛍光、吸収)
ベンゾ[a]ピレン	$3.34 \times 10^{-5}$ (蛍光、吸収)
2,3-ベンゾトリフェニレン	$3.30 \times 10^{-5}$ (蛍光、吸収)
2,3-ベンゾフルオレン	$3.30 \times 10^{-5}$ (蛍光、吸収)

表 2-1. 蛍光スペクトル、吸収スペクトル測定の際の各溶液濃度 (溶媒：トルエン)

試料	励起波長 (nm)
アントラセン	379
テトラセン	476
ペリレン	440
クリセン	323
フルオランテン	361
ベンゾ[a]ピレン	389
2,3-ベンゾトリフェニレン	325
2,3-ベンゾフルオレン	319

表 2-2. 蛍光スペクトル測定の際の各励起波長

アントラセンの蛍光スペクトル測定の際の試料のみ、濃度のオーダーが異なるが、重なり積分では蛍光スペクトルを規格化するので、問題なく使用できる。また、吸収スペクトル測定には石英セルを用い、そのセル長は 1 cm である。蛍光スペクトル測定の際の励起波長は、それぞれの試料の極大吸収波長を選択した。

#### 2-2-1 アントラセンの蛍光スペクトルとテトラセンの吸収スペクトルによる重なり積分の算出

アントラセンの蛍光スペクトルとテトラセンの吸収スペクトルを図 2-3 に示す。この図を見ても明らかなように、アントラセンの蛍光スペクトルとテトラセンの吸収スペクトルには重なりが存在する。従って、アントラセン (ドナー) とテトラセン (アクセプター) の組み合わせでは重なり積分に値があることがわかる。実際に、重なり積分の値を計算してみると、 $J = 9.22 \times 10^{-15}$  となった。つまり、アントラセンからテトラセンへの

励起エネルギー移動は、起こることが考えられる。次項では、他の PAHs の組み合わせでの重なりについて検証した。

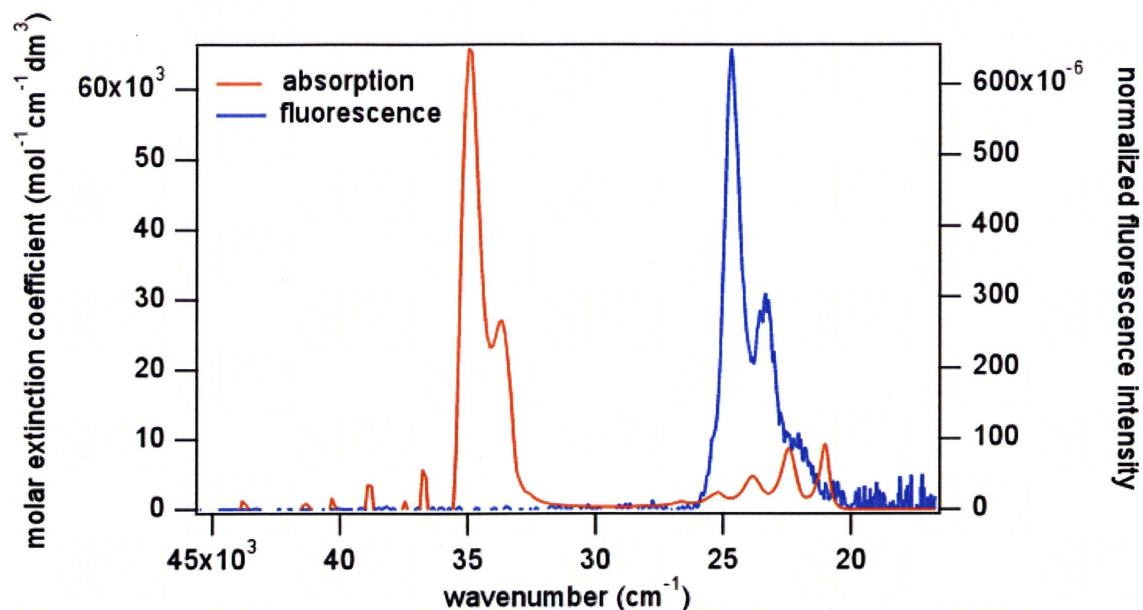


図 2-3. アントラセンの蛍光スペクトル（青）とテトラセンの吸収スペクトル（赤）

## 2-2-2 その他の PAHs の組み合わせでの重なり積分の検証

アントラセンをドナーとして、その他の PAHs（ペリレン、クリセン、フルオランテン、ベンゾ[a]ピレン、2,3-ベンゾトリフェニレン、2,3-ベンゾフルオレン）をアクセプターとした時の重なりを評価する為に、アントラセンの蛍光スペクトルとその他の PAHs の吸収スペクトルを図 2-4,5,6,7,8,9 に示す。また、それぞれの重なり積分の値を表 2-3 に示す。

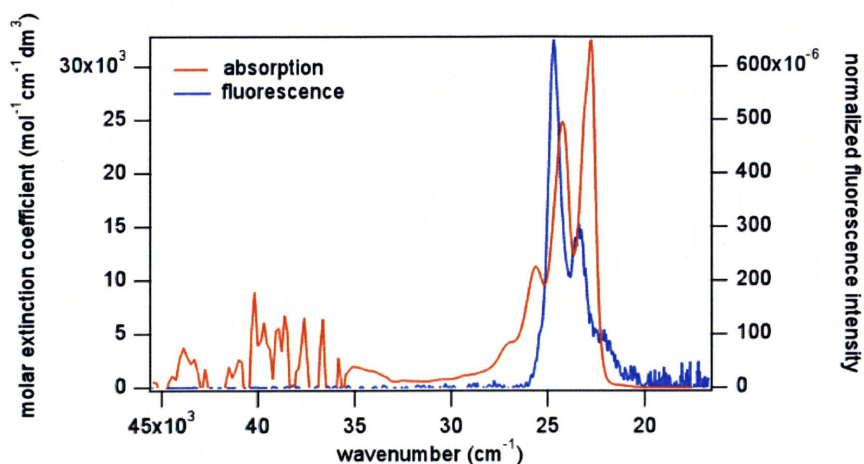


図 2-4. アントラセンの蛍光スペクトル（青）とペリレンの吸収スペクトル（赤）

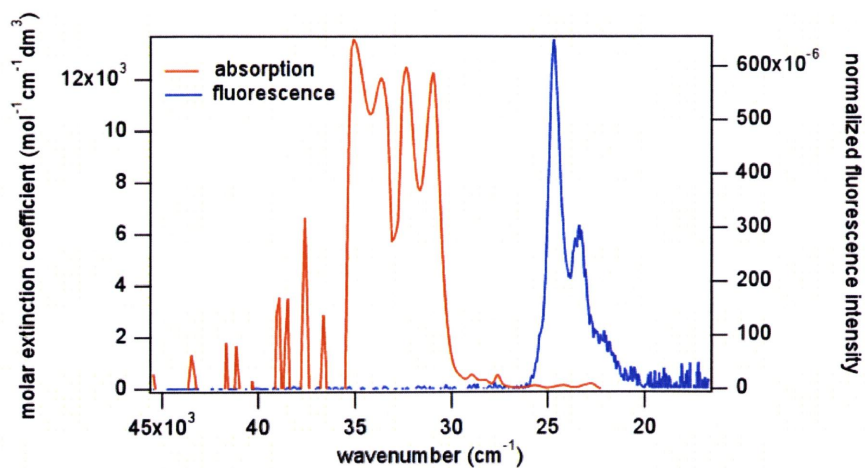


図 2-5. アントラセンの蛍光スペクトル (青) とクリセンの吸収スペクトル (赤)

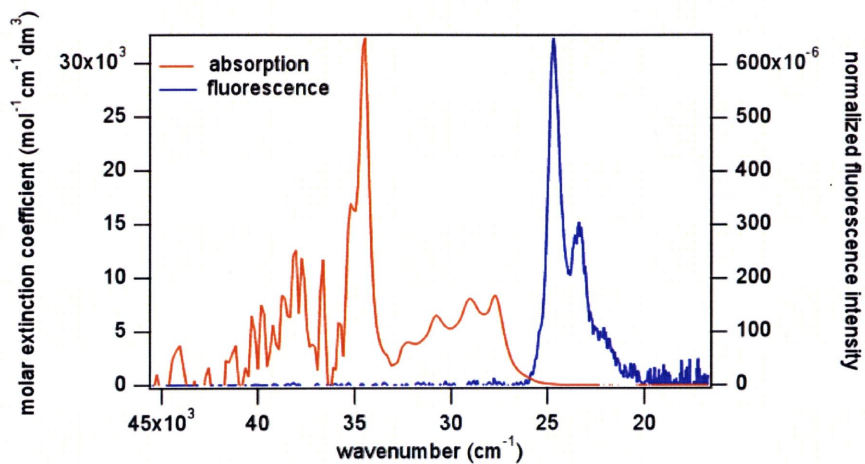


図 2-6. アントラセンの蛍光スペクトル (青) とフルオランテンの吸収スペクトル (赤)

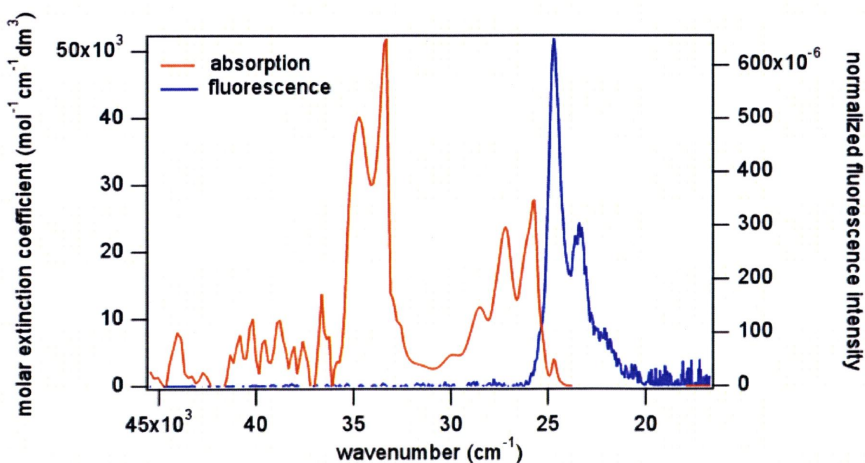


図 2-7. アントラセンの蛍光スペクトル (青) とベンゾ[a]ピレンの吸収スペクトル (赤)

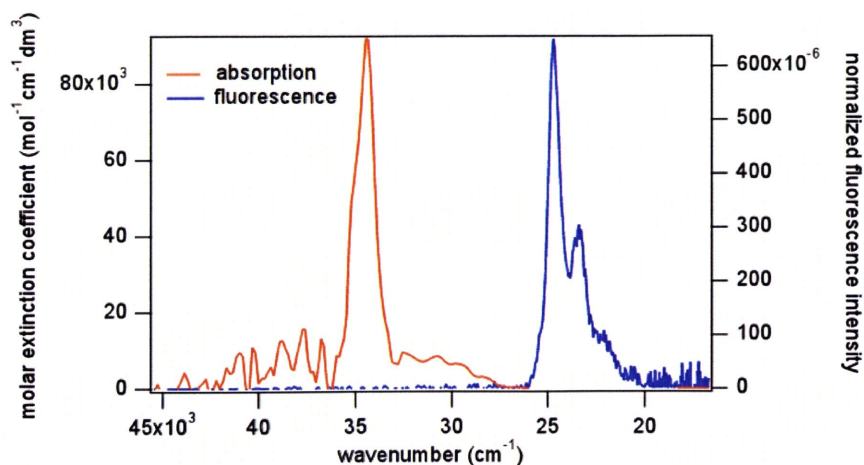


図 2-8. アントラセンの蛍光スペクトル (青) と 2,3-ベンゾトリフェニレンの吸収スペクトル (赤)

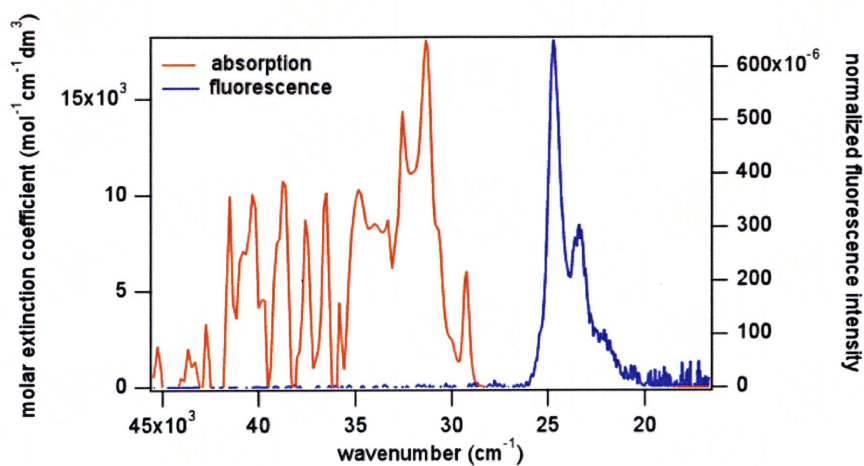


図 2-9. アントラセンの蛍光スペクトル (青) と 2,3-ベンゾフルオレンの吸収スペクトル (赤)

アクセプター	重なり積分 J
テトラセン	$9.22 \times 10^{-15}$
ペリレン	$4.85 \times 10^{-14}$
クリセン	$2.07 \times 10^{-16}$
フルオランテン	$1.60 \times 10^{-16}$
ベンゾ[a]ピレン	$4.43 \times 10^{-15}$
2,3-ベンゾトリフェニレン	0
2,3-ベンゾフルオレン	0

表 2-3. アントラセンをドナーとしての各 PAHs の重なり積分

これらの結果から、アントラセンから励起エネルギーを受け取ることができるのは、テトラセン、ペリレン、クリセン、フルオランテン、ベンゾ[a]ピレンだと考えられる。しかし、図 2-5、2-6 を見ると、重なりがあるのは裾の部分なので、クリセン、フルオランテンに関しては、エネルギー移動はとても効率の悪いものになると考えられる。また、ドナーとして、テトラセン、ペリレン、クリセン、フルオランテン、ベンゾ[a]ピレン、2,3-ベンゾトリフェニレン、2,3-ベンゾフルオレンを用いた時の重なり積分の値をそれぞれの蛍光スペクトル、吸収スペクトルを測定することによって算出した(図 2-10、表 2-4,5,6,7,8,9,10)。

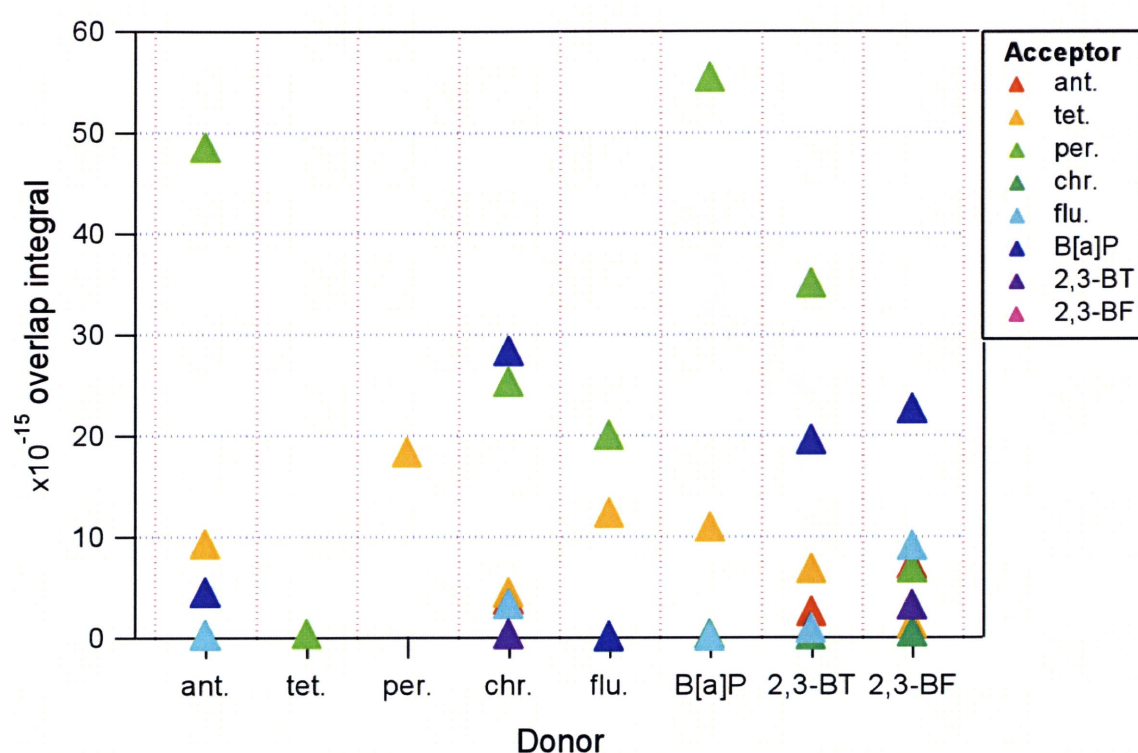


図 2-10. 様々な PAHs の組み合わせでの重なり積分の値

アクセプター	重なり積分 J
アントラセン	0
ペリレン	$3.32 \times 10^{-16}$
クリセン	0
フルオランテン	0
ベンゾ[a]ピレン	0
2,3-ベンゾトリフェニレン	0
2,3-ベンゾフルオレン	0

表 2-4. テトラセンをドナーとしての各 PAHs の重なり積分

アクセプター	重なり積分 J
アントラセン	0
テトラセン	$1.83 \times 10^{-14}$
クリセン	0
フルオランテン	0
ベンゾ[a]ピレン	0
2,3-ベンゾトリフェニレン	0
2,3-ベンゾフルオレン	0

表 2-5. ペリレンをドナーとしての各 PAHs の重なり積分

アクセプター	重なり積分 J
アントラセン	$3.69 \times 10^{-15}$
テトラセン	$4.39 \times 10^{-15}$
ペリレン	$2.52 \times 10^{-14}$
フルオランテン	$3.25 \times 10^{-15}$
ベンゾ[a]ピレン	$2.83 \times 10^{-14}$
2,3-ベンゾトリフェニレン	$2.90 \times 10^{-16}$
2,3-ベンゾフルオレン	0

表 2-6. クリセンをドナーとしての各 PAHs の重なり積分

アクセプター	重なり積分 J
アントラセン	0
テトラセン	$1.23 \times 10^{-14}$
ペリレン	$2.00 \times 10^{-14}$
クリセン	$1.78 \times 10^{-18}$
ベンゾ[a]ピレン	$7.61 \times 10^{-17}$
2,3-ベンゾトリフェニレン	0
2,3-ベンゾフルオレン	0

表 2-7. フルオランテンをドナーとしての各 PAHs の重なり積分

アクセプター	重なり積分 J
アントラセン	0
テトラセン	$1.09 \times 10^{-14}$
ペリレン	$5.54 \times 10^{-14}$
クリセン	$2.54 \times 10^{-16}$
フルオランテン	$6.43 \times 10^{-17}$
2,3-ベンゾトリフェニレン	0
2,3-ベンゾフルオレン	0

表 2-8. ベンゾ[a]ピレンをドナーとしての各 PAHs の重なり積分

アクセプター	重なり積分 J
アントラセン	$2.49 \times 10^{-15}$
テトラセン	$6.74 \times 10^{-15}$
ペリレン	$3.50 \times 10^{-14}$
クリセン	$1.95 \times 10^{-16}$
フルオランテン	$8.50 \times 10^{-16}$
ベンゾ[a]ピレン	$1.95 \times 10^{-14}$
2,3-ベンゾフルオレン	0

表 2-9. 2,3-ベンゾトリフェニレンをドナーとしての各 PAHs の重なり積分

アクセプター	重なり積分 J
アントラセン	$7.18 \times 10^{-15}$
テトラセン	$1.29 \times 10^{-15}$
ペリレン	$6.79 \times 10^{-15}$
クリセン	$4.69 \times 10^{-16}$
フルオランテン	$9.03 \times 10^{-15}$
ベンゾ[a]ピレン	$2.26 \times 10^{-14}$
2,3-ベンゾトリフェニレン	$3.16 \times 10^{-15}$

表 2-10. 2,3-ベンゾフルオレンをドナーとしての各 PAHs の重なり積分

これらの結果から、アントラセンがドナー分子でない時も、エネルギー移動が起こり得ることを示している。

次節では、重なり積分に値を持つと、励起エネルギー移動が起こるのかどうかを検証する為に、本研究で主に用いていて、重なり積分に値を持つアントラセン（ドナー）とテトラセン（アクセプター）を使って、定常蛍光と時間分解蛍光を測定した。

## 2-3 アントラセン-テトラセン間の励起エネルギー移動

先述したように、励起エネルギー移動が行われているかどうかを検証する実験として、定常蛍光測定と時間分解蛍光測定がよく行われている。従って、本節ではアントラセン-テトラセン混合結晶（TDA 結晶）の定常蛍光と時間分解蛍光を測定した。

### 2-3-1 TDA 結晶の定常蛍光

定常蛍光でエネルギー移動を示す方法は、まず、ドナー分子の吸収スペクトルに相当する励起光で試料を励起する。ここで、エネルギー移動が起こるならば、発せられる蛍光はアクセプターの蛍光強度が増加するという現象が起こる。この現象を確かめるために、TDA 結晶の定常蛍光を測定した。

#### 2-3-1-1 実験条件

- ・ 試料：TDA 結晶（アントラセン:テトラセン=1:0.01）
- ・ 励起光：400 nm（アントラセンの励起波長）

#### 2-3-1-2 実験結果

実験結果を図 2-11 に示す。比較として、アントラセン単結晶とテトラセン単結晶の定常蛍光を載せている。

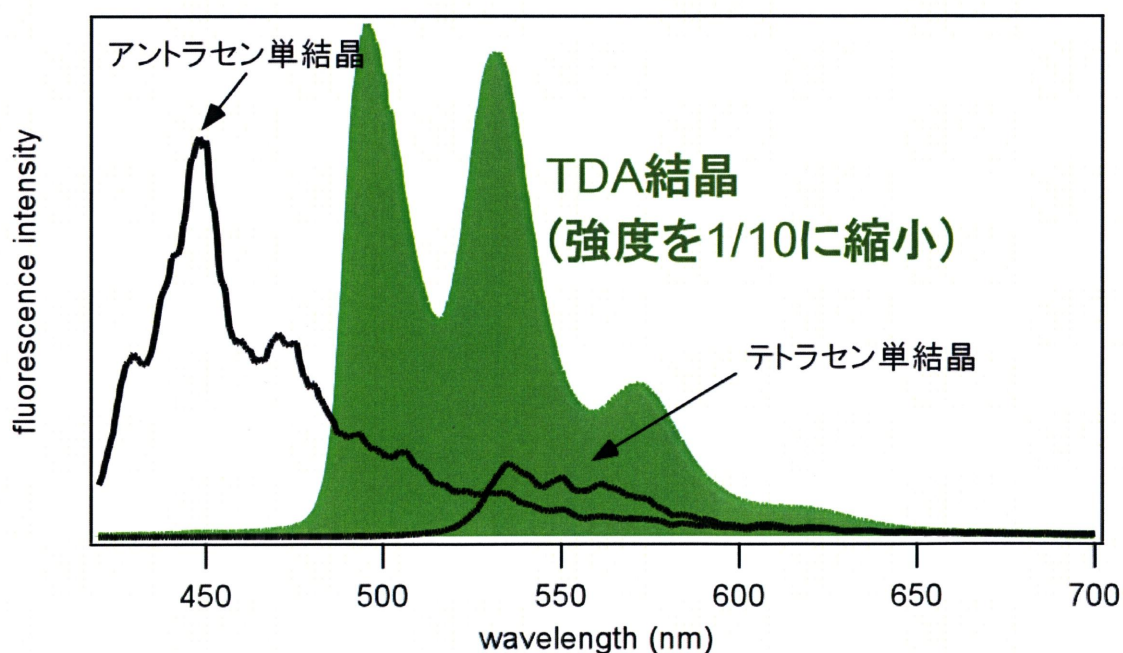


図 2-11. TDA 結晶（1:0.01）（緑）の定常蛍光

### 2-3-1-3 考察

この測定結果から、混合結晶の定常蛍光がテトラセン単体の溶液の蛍光スペクトルに酷似していることと、混合結晶の蛍光強度が極めて増強されていることがわかる。これらの2つのことから考察すると、アントラセンを励起しているのにもかかわらず、テトラセンの蛍光が観測されていて、さらに、大幅な蛍光強度増強がみられることから、アントラセンからテトラセンへの効率的なエネルギー移動が行われていることがわかった。また、通常、固体の定常蛍光スペクトルはブロードな形状を示すが、TDA 結晶の蛍光は液体の定常蛍光スペクトルのようにシャープな形状となっているので、テトラセンは TDA 結晶中で溶液のように、つまり、アントラセンを「溶媒」とみなして、単分子的に存在していることが考えられる。従って、テトラセンはアントラセン結晶中で孤立分散化して存在していることが示唆される。

### 2-3-2 TDA 結晶の時間分解蛍光

定常蛍光測定でアントラセンからテトラセンへの励起エネルギー移動が示されたが、時間分解蛍光測定により、直接的に  $S_1$  状態をみることによって、さらに励起エネルギー移動が起こることを確実なものとする。

#### 2-3-2-1 実験条件

- ・ 試料 : TDA 結晶 (1:0.01, 1:0.02)
- ・ 励起光波長 : 400 nm (アントラセンの励起波長)
- ・ 測定法 : アップコンバージョン法 (図 2-12)
- ・ 検出波長 : 470 nm (アントラセンの蛍光波長)、530 nm (テトラセンの蛍光波長)

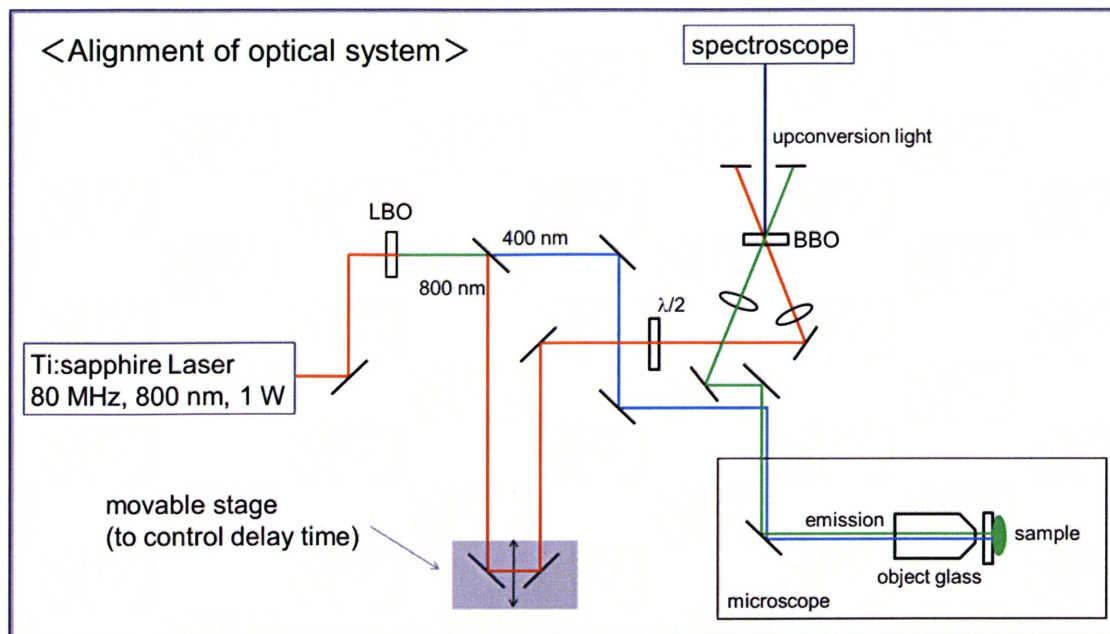


図 2-12. アップコンバージョン法の光路図

### 2-3-2-2 実験結果

実験結果を図 2-13 (ant.:tet.=1:0.01)、2-14 (ant.:tet.=1:0.02) に示す。

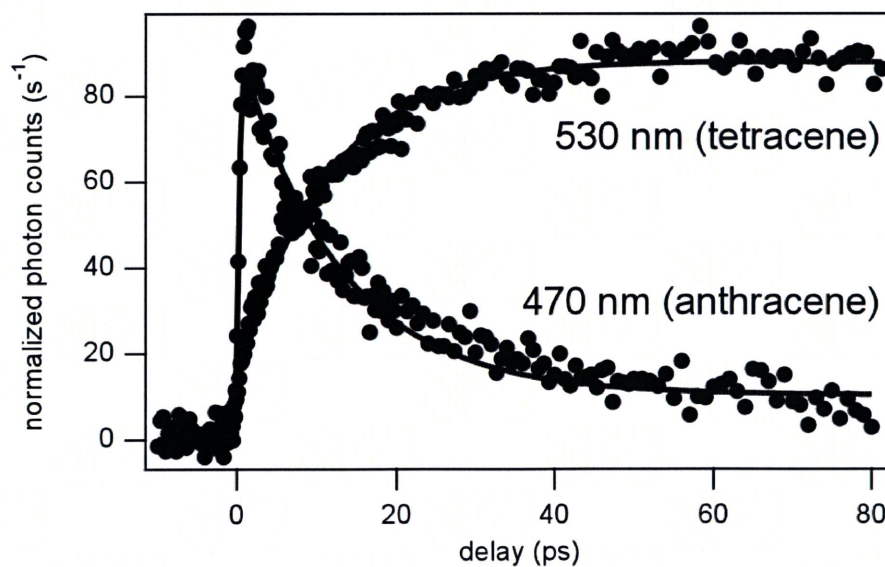


図 2-13. TDA 結晶 (ant.:tet.=1:0.01) の時間分解蛍光

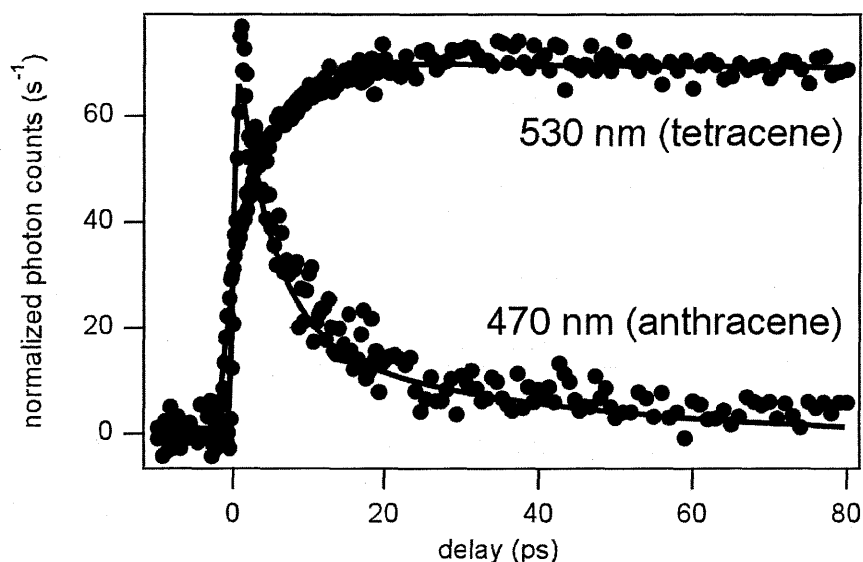


図 2-14. TDA 結晶 (ant.:tet.=1:0.02) の時間分解蛍光

### 2-3-2-3 考察

これらの結果からすぐにわかることとして、アントラセンの蛍光は立ち上がり後、すぐに減衰しているのに対して、テトラセンの蛍光は徐々に立ち上がっていることがわかる。ここで、テトラセンは 400 nm の励起光ではほとんど励起されない。つまり、この結果はアントラセンからテトラセンへ励起エネルギーが移動していることを意味している。また、それぞれの結果をフィッティングした。アントラセンは 2 つの指数関数で、テトラセンは 1 つの指数関数でフィッティングを行った。アントラセンは遅い成分にテトラセンの蛍光がのってしまった為に、2 つの指数関数でフィッティングを行った。テトラセンが 1 つの指数関数でフィッティングできたのは、励起光によってテトラセンが励起されていないことを意味する。このフィッティングにより時定数  $\tau$  を導出した (アントラセンでは減衰の  $\tau$ 、テトラセンでは立ち上がりの  $\tau$ )。ここでの時定数はアントラセンからテトラセンへエネルギー移動する平均的な時間を意味している。混合結晶の濃度比が 1:0.01 の結果では、アントラセンの蛍光の時定数  $\tau=11.3$  ps、テトラセンの蛍光の時定数  $\tau=11.3$  ps と時定数が一致し、濃度比が 1:0.02 の結果では、アントラセンの蛍光の時定数  $\tau=4.8$  ps、テトラセンの蛍光の時定数  $\tau=4.8$  ps と時定数が一致した。各濃度比での時定数が一致したことからもエネルギー移動の存在を証明している。また、テトラセンの添加量を増やすと、エネルギー移動の時間が短くなった。これは、アントラセン-テトラセン間の距離がテトラセンを多くすることで相対的に近くなったことによると考えられる (図 2-15)。

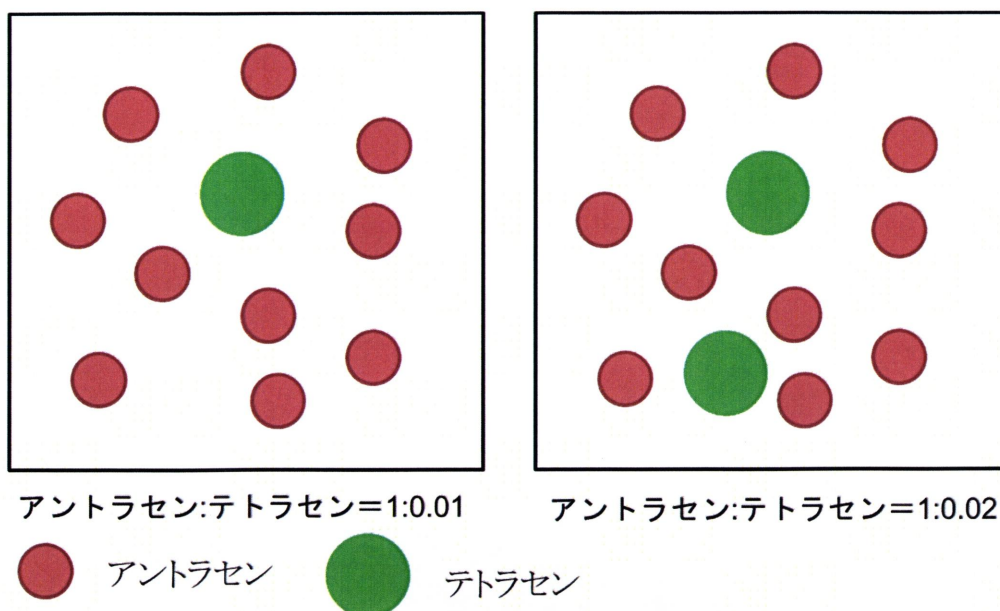


図 2-15. TDA 結晶のテトラセン添加量の違いによるイメージ図

## 2-4 PAHs 間の励起エネルギー移動におけるフェルスターの式の重なり積分と

### ns-LDI-MS 測定の関連性

前節までで、フェルスターの式の重なり積分はエネルギー移動において重要な要素であることを説明した。重なり積分に値を持つものの代表として、アントラセン（ドナー）とテトラセン（アクセプター）の組み合わせを例にとり、エネルギー移動が起こることを示した。そこで、本節では、まず、アントラセン（ドナー）とテトラセン（アクセプター）の組み合わせを用いて、LDI 法の関連性について示す。次に、他の組み合わせでの LDI 測定を行った。

#### 2-4-1 TDA 結晶の ns-LDI-MS 測定

TDA 結晶をサンプルとして LDI 測定を行うと、レーザー光を吸収したアントラセンがマトリクスのように働き、テトラセンへ励起エネルギーが効率的に移動し、 $S_1$  励起状態のテトラセンが多く作られると予想される。このことによって、効率的なテトラセンのイオン化が起こると考えられる。この現象が起こることを ns-LDI-MS 測定を行うことによって確認した。

##### 2-4-1-1 実験条件

$3.3 \times 10^{-3} \text{ M}$  アントラセン溶液と  $3.3 \times 10^{-5} \text{ M}$  テトラセン溶液（どちらも溶媒はベンゼン）を同量混ぜ、1:0.01 の濃度比のアントラセン:テトラセンベンゼン溶液を作成した。

(1:0.02 の濃度比を作る場合は、アントラセン溶液とテトラセン溶液を 1:2 の割合で混合した。) これをステンレス基板に 2  $\mu$ l 滴下し、乾燥後、本研究室で自作した質量分析装置を用いて ns-LDI-MS 測定を行った。また、比較として、テトラセン単結晶でも同様の実験を行った。(3.3 $\times 10^{-5}$  M テトラセン溶液を 2  $\mu$ l ステンレス基板に滴下。) その他の実験条件は以下に記す。

- HV1 : 4.0 kV
- HV2 : 3.0 kV
- delay (加速電圧) : 1.0  $\mu$ s
- pulse width (加速電圧) : 3.0  $\mu$ s
- mcp : 1.9 kV
- レーザー : 窒素レーザー
- レーザーパワー : 20  $\mu$ J
- pulse width (レーザー) : 4 ns
- 質量分離部 : TOF

#### 2-4-1-2 実験結果

テトラセン単結晶と TDA 結晶の ns-LDI-MS 測定の実験結果を図 2-16 に示す。アントラセンの Exact Mass は 178 であり、テトラセンの Exact Mass は 228 である。

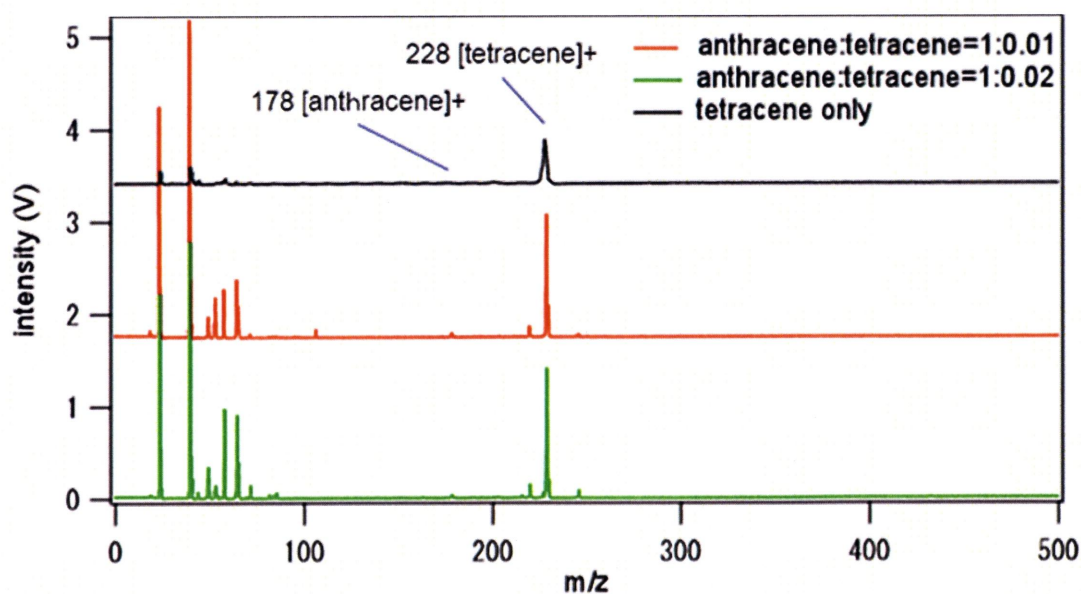


図 2-16. TDA 結晶の ns-LDI-MS 測定

### 2-4-1-3 考察

実験結果から（テトラセン単結晶のサンプルの方がテトラセンの総滴下量が TDA 結晶の 2 倍になっているにも関わらず、）テトラセン単結晶の時よりも TDA 結晶の方が、テトラセンイオンが多く検出されていることがわかる。窒素レーザーの 337 nm の波長のエネルギーではアントラセンが励起されるので、これは、励起されたアントラセンからエネルギー移動によって、励起されたテトラセンが効率よく作り出されていることを示唆している。また、TDA 結晶では、総アントラセン量は総テトラセン量の 50~100 倍あるにも関わらず、アントラセンイオンはほぼ検出されていない。これもまた、エネルギー移動によってアントラセンの  $S_1$  励起状態が失活していることを示している。これらのことから、テトラセンのイオン化メカニズムを図 2-17 であるとし示した（詳細なイオン化メカニズムに関しては第 3 章で議論する。）。

また、アントラセンの励起エネルギーが効率的にテトラセンへと伝わり、テトラセンの検出強度が増強されているので、アントラセンをマトリクスとして加えることで、テトラセンの、さらに、アントラセンの蛍光スペクトルと重なりを持ち、アントラセンからの励起エネルギーを受け取ることで他の PAHs の高効率検出が可能であることを示唆している。これは、マトリクスがアントラセンでなくても同じことが言えるので、人体に影響を与え、人への暴露源が多い PAHs の微量測定への応用が期待される。

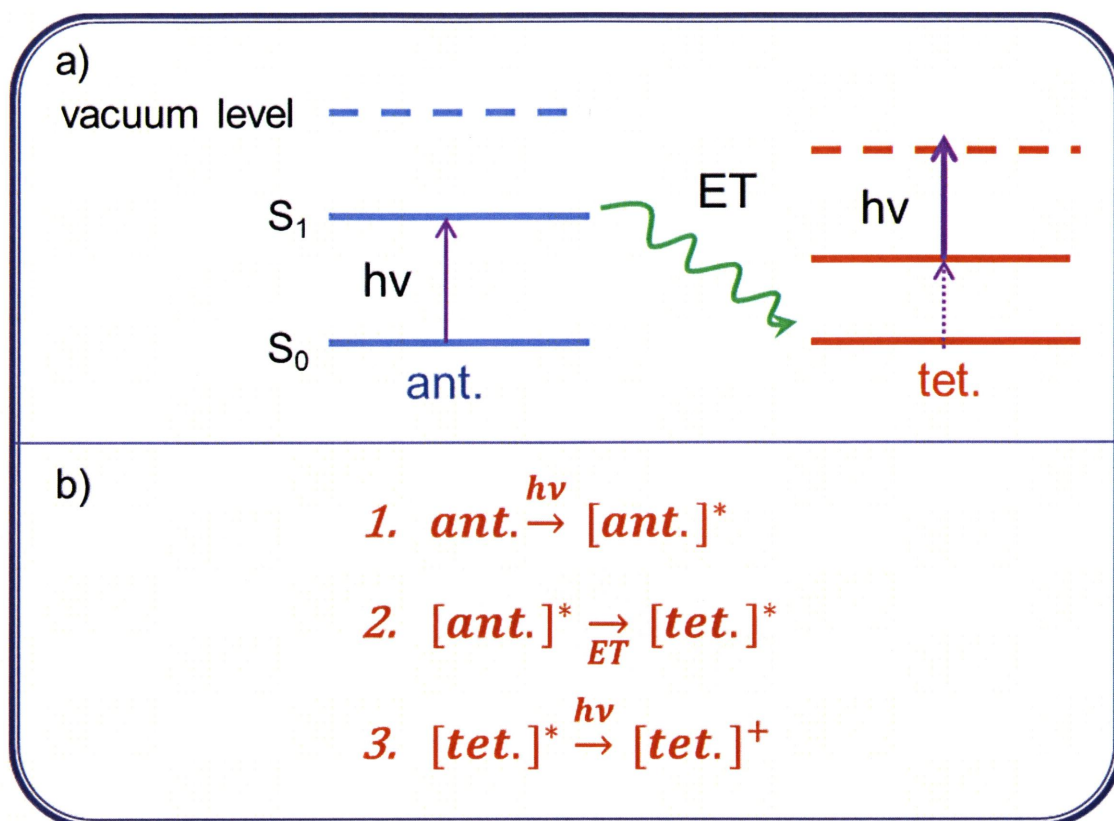


図 2-17. TDA 結晶でのテトラセンのイオン化メカニズム  
(a) エネルギー準位図、b) 光反応式)

#### 2-4-2 他の PAHs の組み合わせでの ns-LDI-MS 測定

アントラセン（ドナー）とテトラセン（アクセプター）の組み合わせでは、エネルギー移動によって、効率的にアクセプターであるテトラセンがイオン化され、ns-LDI-MS 測定で効率よく検出することができた。本項では、フェルスターの式の重なり積分に基づき、アクセプターをテトラセン以外の PAHs に設定し、ns-LDI-MS との関連性を考察した。

##### 2-4-2-1 実験条件

$3.3 \times 10^{-3}$  M アントラセン溶液と表 2-11 に示す各濃度のアクセプター溶液（どちらも溶媒はトルエン）を同量混ぜ、およそ 1:0.01 の濃度比のアントラセン:アクセプタートルエン溶液を作成した。これをステンレス基板に 0.5  $\mu\text{l}$  滴下し、乾燥後、micro MALDI Mass Spectrometer (Waters 社製) を用い、ns-LDI-MS 測定を行った。また、比較として、各アクセプターの単結晶でも同様の実験を行った。（混合溶液でのアクセプター総滴下量と同量にする為に、混合溶液を作成した 1/2 倍のアクセプター溶液のみを 0.5  $\mu\text{l}$  ステンレス基板に滴下。）その他の実験条件は以下に記す。

- HV1 : 1.95 kV
- delay (加速電圧) : 250 ns
- detector : 2.35 kV
- レーザー : 窒素レーザー
- レーザーパワー : 約 5  $\mu$ J
- pulse width (レーザー) : 2.5 ns
- 質量分離部 : TOF (リフレクトロン)
- リフレクトロン : 5.2 kV
- 気圧 (TOF 部) :  $6.00 \times 10^{-7}$  mbar 以下
- 積算回数 : 200 回以上

アクセプター	溶液濃度 (mol/l)
ペリレン	$3.47 \times 10^{-5}$
クリセン	$3.44 \times 10^{-5}$
フルオランテン	$3.18 \times 10^{-5}$
ベンゾ[a]ピレン	$3.34 \times 10^{-5}$
2,3-ベンゾトリフェニレン	$3.30 \times 10^{-5}$
2,3-ベンゾフルオレン	$3.30 \times 10^{-5}$

表 2-11. ns-LDI-MS 測定での各アクセプターの溶液濃度 (溶媒 : トルエン)

#### 2-4-2-2 実験結果

ドナーをアントラセンとして、各アクセプターの ns-LDI-MS 測定の実験結果を以下に示す (図 2-18 : ペリレン、2-19 : クリセン、2-20 : フルオランテン、2-21 : ベンゾ[a]ピレン、2-22 : 2,3-ベンゾトリフェニレン、2-23 : 2,3-ベンゾフルオレン)。各アクセプターの混合結晶と単結晶との結果を比較する為に、同グラフ上に混合結晶と単結晶の ns-LDI-MS 測定の結果を併せて載せてある。ペリレン、クリセン、フルオランテン、ベンゾ[a]ピレン、2,3-ベンゾトリフェニレン、2,3-ベンゾフルオレンの Exact Mass は、それぞれ、252、228、202、252、278、216 である。

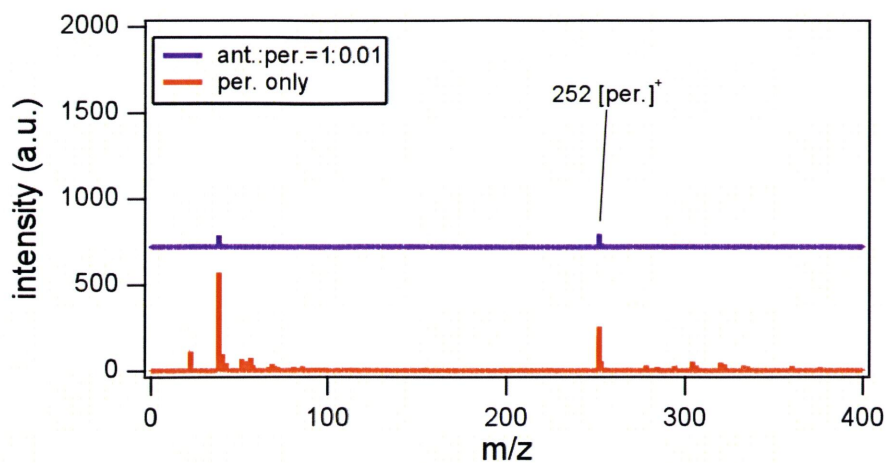


図 2-18. ant.-per.混合結晶 (1:0.01) (紫) と per.単結晶 (赤) の ns-LDI-MS 測定

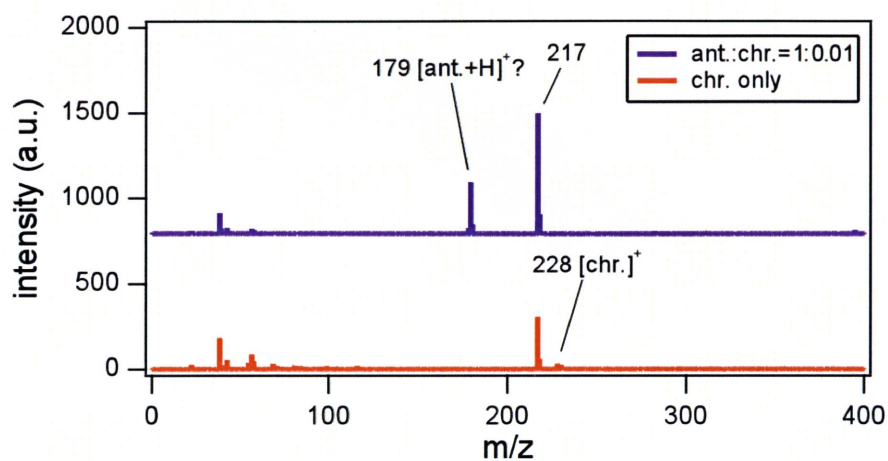


図 2-19. ant.-chr.混合結晶 (1:0.01) (紫) と chr.単結晶 (赤) の ns-LDI-MS 測定

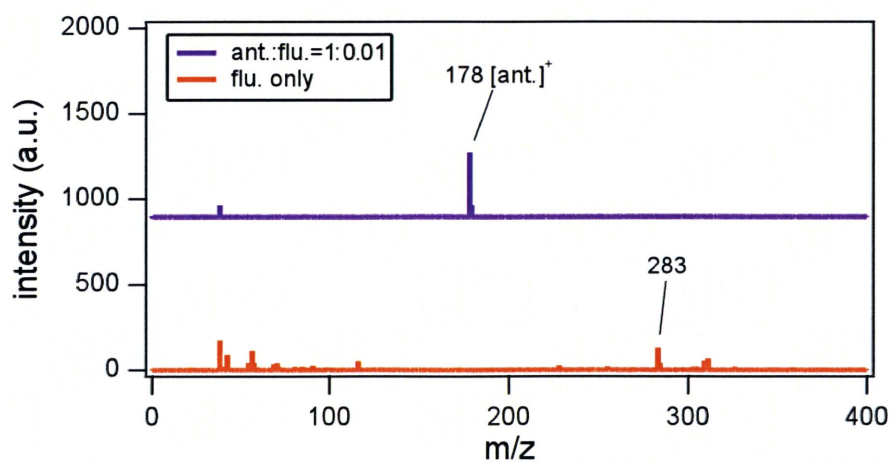


図 2-20. ant.-flu.混合結晶 (1:0.01) (紫) と flu.単結晶 (赤) の ns-LDI-MS 測定

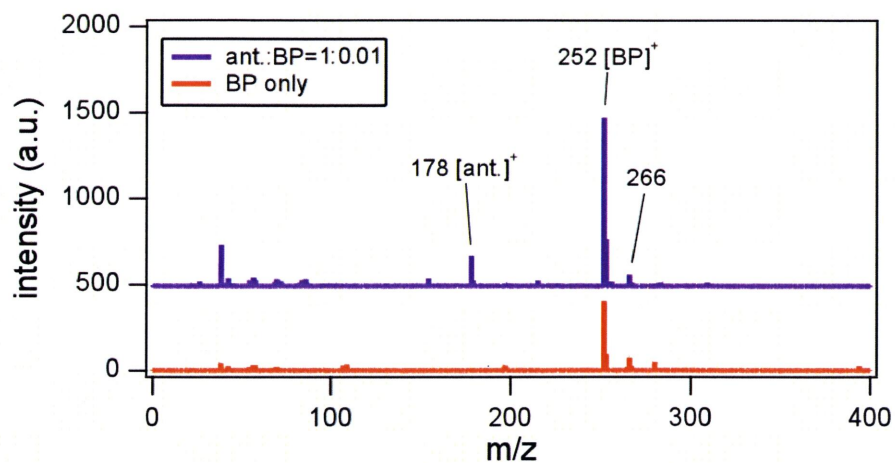


図 2-21. ant.-BP 混合結晶 (1:0.01) (紫) と BP 単結晶 (赤) の ns-LDI-MS 測定

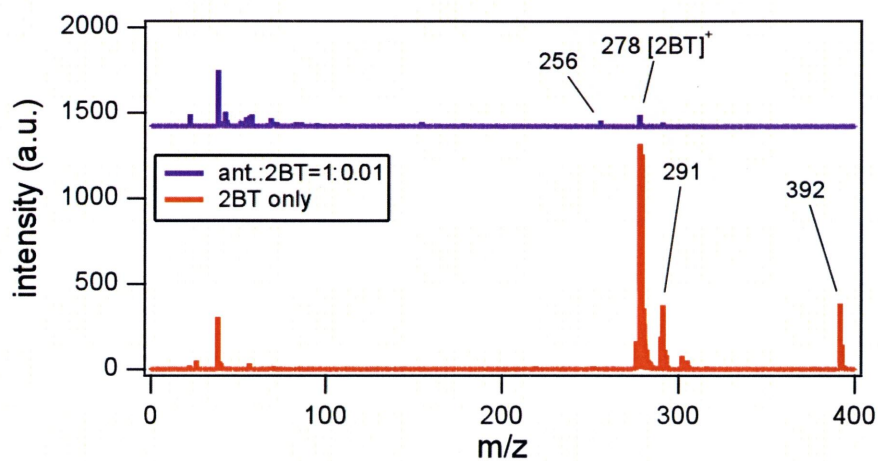


図 2-22. ant.-2BT 混合結晶 (1:0.01) (紫) と 2BT 単結晶 (赤) の ns-LDI-MS 測定

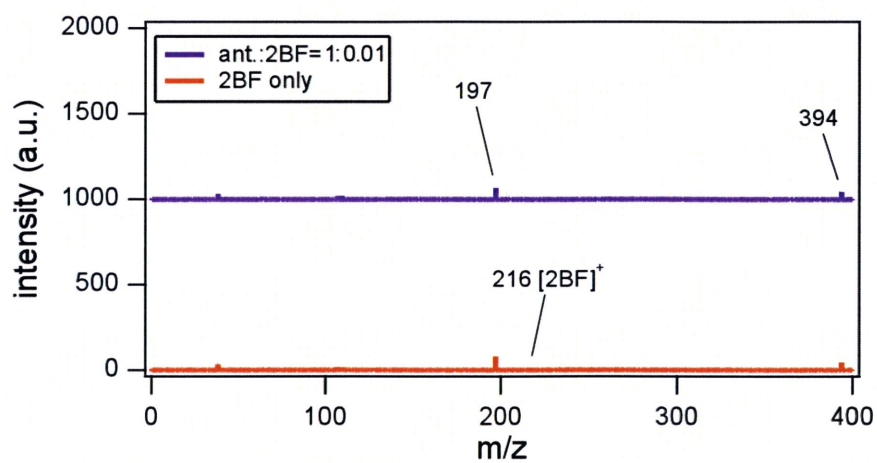


図 2-23. ant.-2BF 混合結晶 (1:0.01) (紫) と 2BF 単結晶 (赤) の ns-LDI-MS 測定

### 2-4-2-3 考察

実験結果から、単結晶の時よりも混合結晶の方が、アクセプターイオンが増強して得られたのは、ベンゾ[a]ピレンのみであった。他のアクセプターでは、マトリクスとしてのアントラセンを加えたことによって、検出強度が減少したものと、アクセプターイオンそのものが検出されないものがみられた。つまり、ベンゾ[a]ピレン以外はアントラセンからの効率的なエネルギー移動が行われていないと考えられる。ここで、アントラセンと重なり積分に値をもつものは、表 2-3 から、ペリレン、クリセン、フルオランテン、ベンゾ[a]ピレンである。これらの実験結果から、エネルギー移動が起り得るベンゾ[a]ピレンでは ns-LDI-MS 測定でもエネルギー移動による効率的なイオン化が起こったと考えられる。また、エネルギー移動を行わない 2,3-ベンゾトリフェニレンと 2,3-ベンゾフルオレンは、混合結晶でアクセプターイオンが増強しないという予想通りの結果となった（クリセン、フルオランテンもエネルギー移動効率が悪いので増強しないという結果は頷ける。）。しかし、ペリレンに関しては、エネルギー移動が起り得る状況であるにも関わらず、混合結晶でペリレンイオンが増強しないという結果となった。ここで、式 2-1 のフェルスターの式によれば、エネルギー移動速度は重なり積分だけではなく、ドナーとアクセプター間の遷移双極子モーメントの配向因子  $\kappa$  とドナーとアクセプター間の距離  $R$  にも影響してくる。距離  $R$  に関しては、エネルギー移動速度の 6 乗に反比例しているので、距離が多少でも変化すれば、エネルギー移動速度は劇的に変化することになる。これらの 2 つのパラメータは、結晶構造に大きく関わってくる。ペリレンイオンがアントラセンとの混合結晶で増強しない理由としては、効率よくエネルギー移動が行われない結晶構造であるためだと結論付けた。従って、エネルギー移動を利用する ns-LDI-MS では、重なり積分だけではなく、結晶状態に大きく影響していると示唆される。

## 第3章 ns-LDI-MS 測定による TDA 結晶中のテトラセンの

### イオン化メカニズム

#### 3-1 TDA 結晶のアニール処理によるスペクトル変化

本章では、2章で明らかにした ns-LDI-MS 測定での TDA 結晶中のテトラセンのイオン化メカニズムをより詳細に示す。TDA 結晶中のテトラセンのイオン化メカニズムは大きく分けて 2 つのプロセスから成る。まず、1 つは、アントラセンが励起されることによって生成する励起子 (エキシトン; exciton) のダイナミクスである。そして、もう 1 つは、アントラセンが励起された後に、アントラセンからテトラセンへの励起エネルギー移動が起こり、 $S_1$  励起状態のテトラセンがイオン化するというプロセスである。

3-1、3-2 節で前者について考察し、3-3 節で後者について議論する。

本節では、励起子のダイナミクスを考察する為に、TDA 結晶をアニール処理することによって生じた ns-LDI-MS スペクトル変化を報告する。

##### 3-1-1 実験条件

$3.3 \times 10^{-2}$  M アントラセン溶液と  $3.3 \times 10^{-4}$  M テトラセン溶液 (どちらも溶媒はベンゼン) を調製し、0.5  $\mu$ L ずつステンレス基板上に滴下することにより、TDA 結晶 (物質質量比 1:0.01) を作成した。その後、ステンレス基板ごと以下の処理を施した (1. annealing, 20 min, 70°C 2. annealing, 5 min, 70°C 3. non-annealing)。ns-LDI-MS 測定は micro MALDI Mass Spectrometer (Waters 社製) を用いた。その他の実験条件は以下に記す。

- ・ HV1 : 1.95 kV
- ・ delay (加速電圧) : 250 ns
- ・ detector : 2.35 kV
- ・ レーザー : 窒素レーザー
- ・ レーザーパワー : 約 5  $\mu$ J
- ・ pulse width (レーザー) : 2.5 ns
- ・ 質量分離部 : TOF (リフレクトロン)
- ・ リフレクトロン : 5.2 kV
- ・ 気圧 (TOF 部) :  $6.00 \times 10^{-7}$  mbar 以下
- ・ 積算回数 : 200 回以上

### 3-1-2 実験結果

TDA 結晶の ns-LDI-MS 測定（アニール処理あり）の実験結果を図 3-1 に載せた。また、アニール処理を施していないものも比較として同じグラフ上に載せた。

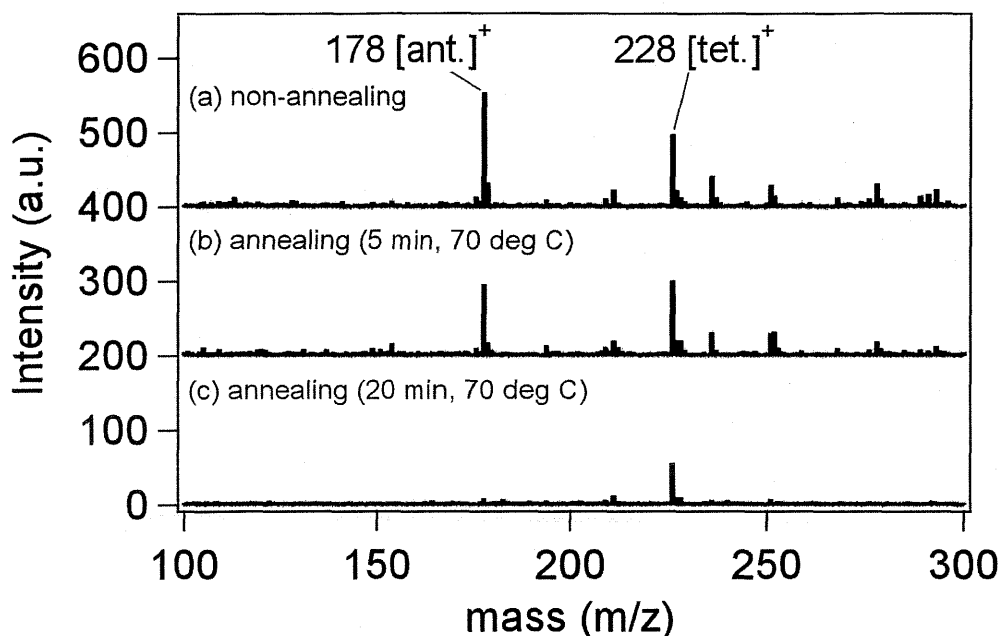


図 3-1. TDA 結晶の ns-LDI-MS 測定

((a) non-annealing、(b) annealing, 5 min, 70°C、(annealing, 20 min, 70°C))

### 3-1-3 考察

この結果からも、テトラセンの物質量はアントラセンの 100 分の 1 であるにも関わらず、テトラセンイオンのピークが高強度で検出できている ( $[\text{tet.}]^+ / [\text{ant.}]^+ = 0.54$ )。これは、アントラセンからテトラセンへ効率的なエネルギー移動が生じたことによるものである。70°C で加熱処理（アニール）した後、測定したスペクトルから、5 分加熱処理をした場合、 $[\text{tet.}]^+ / [\text{ant.}]^+ = 0.81$  であり、また、20 分加熱処理をした場合では、 $[\text{tet.}]^+ / [\text{ant.}]^+ = 10.7$  となり、マトリクスであるアントラセンのピークが加熱処理によりほとんど消失していることが分かる。これは、加熱処理により、アントラセン結晶中の格子欠損（ディフェクト; defect）が消えるため、格子欠損上にあるアントラセンに励起子が留まることなく、試料であるテトラセンへ効率良くエネルギー移動が行われているために、アントラセンイオン強度がテトラセンイオン強度に比べて減少していると考えられる。

また、 $[\text{tet.}]^+ / [\text{ant.}]^+$  の値がアニール処理によって増大していく理由として、TDA 結晶の状態が変化しているとも考えられる。この考えは、アントラセン-アントラセン間の

励起子の伝搬の議論だけでなく、アントラセン-テトラセン間の励起エネルギー移動の議論まで広げられることを意味している。一般に、結晶は熱的要因によって構造相転移を起こすことが知られている。本実験では、アニール処理を施したことによって、TDA 結晶が構造相転移を起こした可能性がある。この構造相転移によって、TDA 結晶中のアントラセン分子とテトラセン分子間の距離が近づいた為、エネルギー移動が効率的に起こり、 $[\text{tet.}]^+ / [\text{ant.}]^+$ の値が増大している可能性が示唆される。つまり、フェルスターの式(式 2-1)の R の部分が影響し、エネルギー移動速度が速まった為だと考えられる。

### 3-2 励起子拡散距離

3-1 節で、アントラセン結晶中に格子欠損がない場合には、励起子は格子欠損上にあるアントラセンに留まることなく、効率良くテトラセンへとエネルギーが移動することを示した。そこで、本節では、その生成された励起子がどのくらいの平均拡散距離を有しているのかを議論する。

励起子の平均拡散距離 L は式 3-1 で表される。

$$L = (D\tau_D^0)^{\frac{1}{2}} = 2^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{4}{3} \pi n_0 \right)^{\frac{2}{3}} (R_0)^3 \quad (\text{式 3-1})$$

$\tau_D^0$ は蛍光寿命、 $n_0$ はドナー(アントラセン)の濃度、 $R_0$ はフェルスター距離である。ここで、アントラセン-テトラセンの系の場合、 $R_0 = 28 \text{ \AA}$ である<sup>20</sup>。混合結晶中では、テトラセンはわずかしかな存在していないので、TDA 結晶をアントラセン結晶と近似して、アントラセンの濃度を求める。

$$n_0 = \frac{Z}{V} = \frac{2}{abc \sin \beta} = 4.22 \times 10^{-3} (\text{\AA}^3) \quad (\text{式 3-2})$$

Z はユニットセルに入るアントラセンの数であり、ここでは、Z=2 である。V は体積である。また、アントラセンの格子定数は、 $a=8.56$ 、 $b=6.04$ 、 $c=11.16$ 、 $\alpha=\gamma=90^\circ$ 、 $\beta=124.7^\circ$ である<sup>21</sup>。これらの定数を式 3-2 に代入すると、 $n_0 = 4.22 \times 10^{-3}$ を得る。これらを式 3-1 に代入すると、

$$\left. \begin{aligned} L &= (D\tau_D^0)^{\frac{1}{2}} = 2^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{4}{3} \times 3.14 \times 4.22 \times 10^{-3} \right)^{\frac{2}{3}} (28)^3 \\ &= 1052.26 \text{ \AA} = 105 \text{ nm} \end{aligned} \right\} \quad (\text{式 3-3})$$

となる。これがアントラセン励起子の平均拡散距離である。

アントラセン分子 1 個の大きさを約 1 nm とすると、励起子はアントラセン分子約 100 個分移動できる。このため、アントラセン分子とテトラセン分子のモル比率 1:0.01 というのは最適化されている。

### 3-3 TDA 結晶のマススペクトルのレーザーパワー依存性による励起速度の導出

本節では、アントラセン励起後に、アントラセンからテトラセンへの励起エネルギー移動が起こり、 $S_1$  励起状態のテトラセンがイオン化するというプロセスをより確証づける為に、「励起速度」という概念を取り入れ、考察した。この励起速度を理論的に導き出す為に、TDA 結晶の ns-LDI-MS 測定のレーザーパワー依存性を測定した。

#### 3-3-1 実験条件

$3.3 \times 10^{-3} \text{ M}$  アントラセン溶液と  $3.3 \times 10^{-5} \text{ M}$  テトラセン溶液 (どちらも溶媒はベンゼン) を同量混ぜ、1:0.01 の濃度比のアントラセン-テトラセンベンゼン溶液を作成した。これをステンレス基板に  $2 \mu\text{l}$  滴下し、乾燥後、本研究室で自作した質量分析装置を用いて ns-LDI-MS 測定を行った。今回の測定では、レーザーパワーを 5、10、15、20  $\mu\text{J}$  に設定し、レーザーパワー依存性を測定した。その他の実験条件は以下に記す。

- ・ HV1 : 4.0 kV
- ・ HV2 : 3.0 kV
- ・ delay (加速電圧) : 1.0  $\mu\text{s}$
- ・ pulse width (加速電圧) : 3.0  $\mu\text{s}$
- ・ mcp : 1.9 kV
- ・ レーザー : 窒素レーザー
- ・ pulse width (レーザー) : 4 ns
- ・ 質量分離部 : TOF

#### 3-3-2 実験結果

実験結果を図 3-2 に示す。

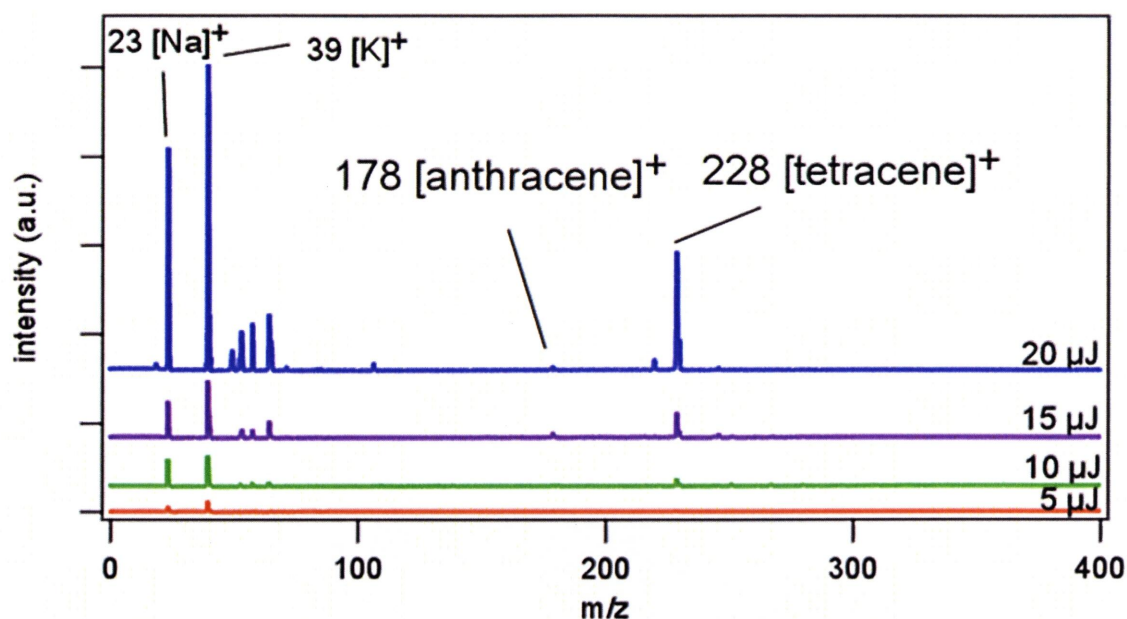


図 3-2. TDA 結晶の ns-LDI-MS 測定  
(レーザーパワー依存性 : 5 (赤)、10 (緑)、15 (紫)、20  $\mu\text{J}$  (青))

### 3-3-3 考察

図 3-2 の結果を見ると、レーザーパワーを強くすればするほど、非線形的にテトラセンイオン強度が上昇していることがわかる。通常の MALDI 法では 5  $\mu\text{J}$  や 10  $\mu\text{J}$  の比較的弱いレーザーパワーを使うのにも関わらず、今回の試料では 5  $\mu\text{J}$  や 10  $\mu\text{J}$  ではあまりテトラセンイオンは検出されていない。この理由を示す為に、「励起速度」という概念を取り入れる。励起速度という物理量が意味することは、ある物質がある時間にどのくらいの量の光子を吸収することができるか、ということを表している。つまり、励起速度の単位は  $[(\text{photon counts})/\text{s}]$  である。また、この励起速度の逆数である  $1/(\text{励起速度})$  という物理量は、ある物質が 1 光子吸収することにどのくらいの時間をかけるか、を意味しており、単位は  $[\text{s}]$  である。この  $1/(\text{励起速度})$  を上記のレーザーパワー依存性の実験をもとに、計算し、5  $\mu\text{J}$  や 10  $\mu\text{J}$  ではあまりテトラセンイオンが検出されない原因を追究し、これに加えて、アントラセン励起後に、アントラセンからテトラセンへの励起エネルギー移動が起こり、 $S_1$  励起状態のテトラセンがイオン化するというプロセスについてまで議論する。以下に計算過程を示す。

まず、サンプルへのレーザーの照射面積を考える。レーザーが直径 100  $\mu\text{m}$  に集光されたとすると、集光面積は式 3-4 のようになる (集光後のスポット形は照射角度が  $45^\circ$  である為、楕円になる (図 3-3))。

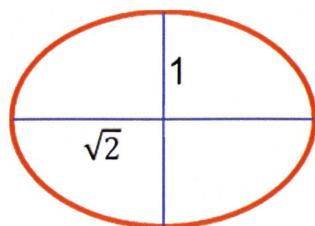


図 3-3. レーザーのスポット形

$$\frac{100 \times 10^{-6}}{2} \times \sqrt{2} \times \frac{100 \times 10^{-6}}{2} \times \pi = 1.11 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \quad (\text{式 3-4})$$

次に、レーザーパワーを  $x \mu\text{J}$  とすると、レーザーパワー密度は式 3-5 のようになる。

$$\frac{x \times 10^{-6}}{1.11 \times 10^{-8}} = x \times 90.0 \text{ J/m}^2 \quad (\text{式 3-5})$$

一方、窒素レーザーの 1 光子のエネルギーは式 3-6 の通りである。

$$337 \text{ nm} \rightarrow 29674 \text{ cm}^{-1} = 5.895 \times 10^{-19} \text{ J} \quad (\text{式 3-6})$$

従って、 $1 \text{ m}^2$  当たりの光子数は式 3-7 のようになる。

$$\frac{x \times 90.0}{5.895 \times 10^{-19}} = 1.53 \times x \times 10^{20} / \text{m}^2 \quad (\text{式 3-7})$$

この光子数が窒素レーザーのパルス幅の  $4 \text{ ns}$  にあるので  $1 \text{ m}^2$  当たり、 $1 \text{ s}$  当たりの光子数は式 3-8 のようになる。

$$\frac{1.527 \times 10^{20} \times x}{4.0 \times 10^{-9}} = 3.82 \times x \times 10^{28} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \quad (\text{式 3-8})$$

(式 3-8) =F と置く。次に、図 3-4 にアントラセンのベンゼン溶液の吸収スペクトルを示す (濃度:  $3.3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 、セル長:  $1 \text{ cm}$ )。アントラセンの  $337 \text{ nm}$  におけるモル吸光係数  $\epsilon$  はランベルト・ベールの法則により式 3-9 のようになる。

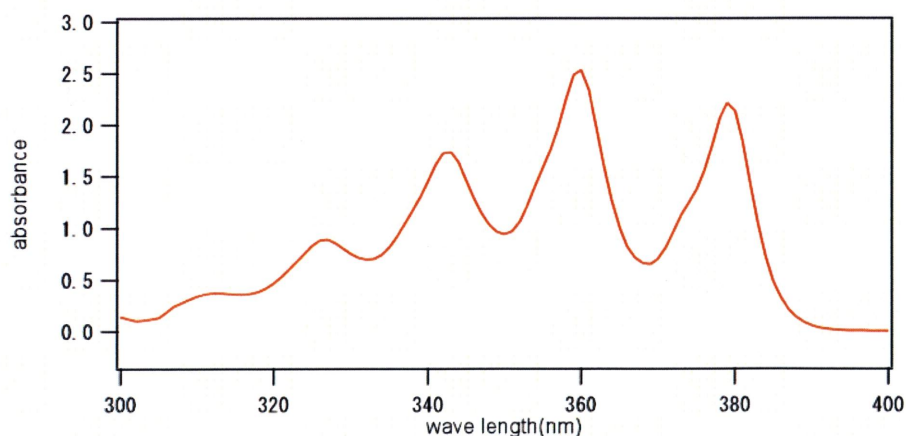


図 3-4. アントラセンのベンゼン溶液の吸収スペクトル  
(濃度:  $3.3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 、セル長:  $1 \text{ cm}$ )

図 3-4 から、337 nm における吸光度  $A=1.046$  より、

$$\left. \begin{aligned} 1.046 &= \varepsilon \times 3.3 \times 10^{-4} \times 1 \\ \varepsilon &= 3170 \end{aligned} \right\} \quad (\text{式 3-9})$$

次に、アントラセンの吸光断面積  $\sigma$  を考える。 $\sigma=3.824 \times 10^{-25} \times \varepsilon$  より、

$$\sigma=3.824 \times 10^{-25} \times 3170 = 1.21 \times 10^{-21} \text{ m}^2 \quad (\text{式 3-10})$$

となる。最後に、 $F \times \sigma$  によって導き出された結果が励起速度となる。従って、励起速度は式 3-11 のようになる。

$$F \times \sigma = 3.82 \times x \times 10^{28} \times 1.21 \times 10^{-21} = 4.63 \times x \times 10^7 /s \quad (\text{式 3-11})$$

この逆数をとると、

$$\frac{1}{F \times \sigma} = \frac{2.16 \times 10^{-8}}{x} \text{ s} \quad (\text{式 3-12})$$

これを 5、10、15、20  $\mu\text{J}$  のレーザーパワーで適用すると表 3-1 のようになる。

レーザーパワー ( $\mu\text{J}$ )	$\frac{1}{F \times \sigma}$ (ns)
5	4.32
10	2.16
15	1.44
20	1.08

表 3-1. 各レーザーパワーでの  $1/(\text{励起速度})$

また、窒素レーザーのパルス幅の半分である 2 ns の時の  $1/(\text{励起速度})=10.8 \mu\text{J}$  である。この  $1/(\text{励起速度})$  をグラフの上軸に記し、テトラセンイオン強度のレーザーパワー依存性を示したグラフが図 3-5 である。

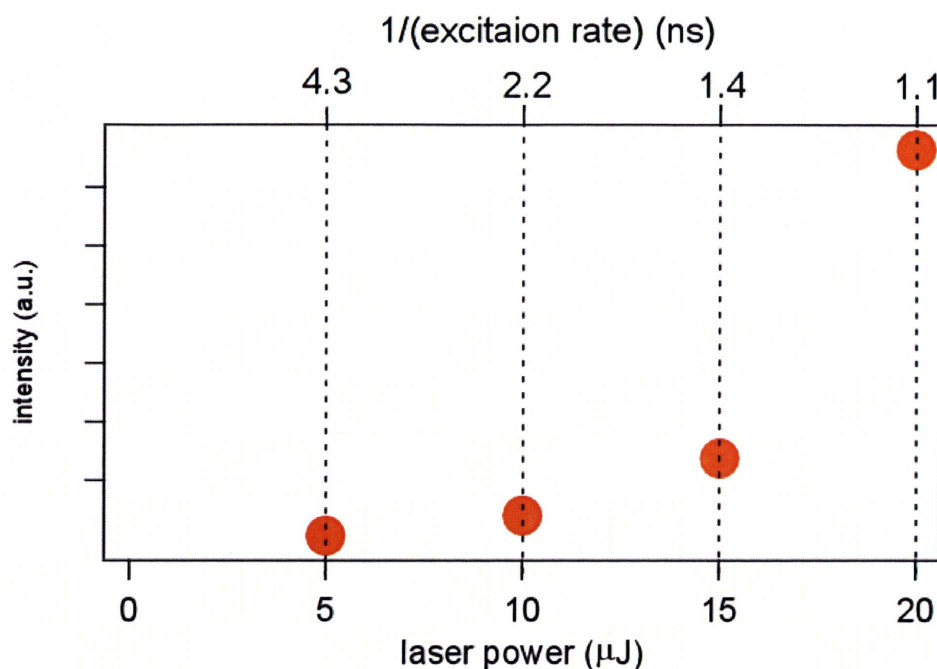


図 3-5. TDA 結晶の ns-LDI-MS 測定におけるテトラセンイオン強度のレーザーパワー依存性（上軸に各レーザーパワーにおける  $1/(\text{励起速度})$  を記した。）

ここで、窒素レーザーのパルス幅、4 ns と  $1/(\text{励起速度})$  を考慮に入れると、テトラセンイオンが良く検出されている 15  $\mu\text{J}$  や 20  $\mu\text{J}$  では、窒素レーザー1パルスの中で2個以上の光子をアントラセンが吸収している計算となる。つまり、テトラセンをイオン化する為には、アントラセンが最低でも2個の光子を吸収することが必要となる。この2個というのは、1つは、アントラセンの励起に用いられ、もう1つは、エネルギー移動した後の  $S_1$  励起状態のテトラセンのイオン化に用いられる。つまり、実際には、 $S_1$  励起状態のテトラセンをイオン化する為には、 $S_1$  励起状態のテトラセンが光子を吸収してイオン化するプロセスも起こり得るが、アントラセンが光子を吸収し、すでに励起エネルギー移動によって  $S_1$  励起状態となったテトラセンにさらに励起エネルギー移動が起こり、イオン化するプロセスも考えられる（図 3-6）。この後者のプロセスはアントラセンとテトラセンの物質質量 1:0.01 を考慮に入れると、優先的に起こり得る過程である。従って、5  $\mu\text{J}$  や 10  $\mu\text{J}$  であまりテトラセンイオンが検出されていないのは、アントラセンが光子を1つしか吸収していない為であり、テトラセンをイオン化する為には、2光子分以上のエネルギーを必要とする。

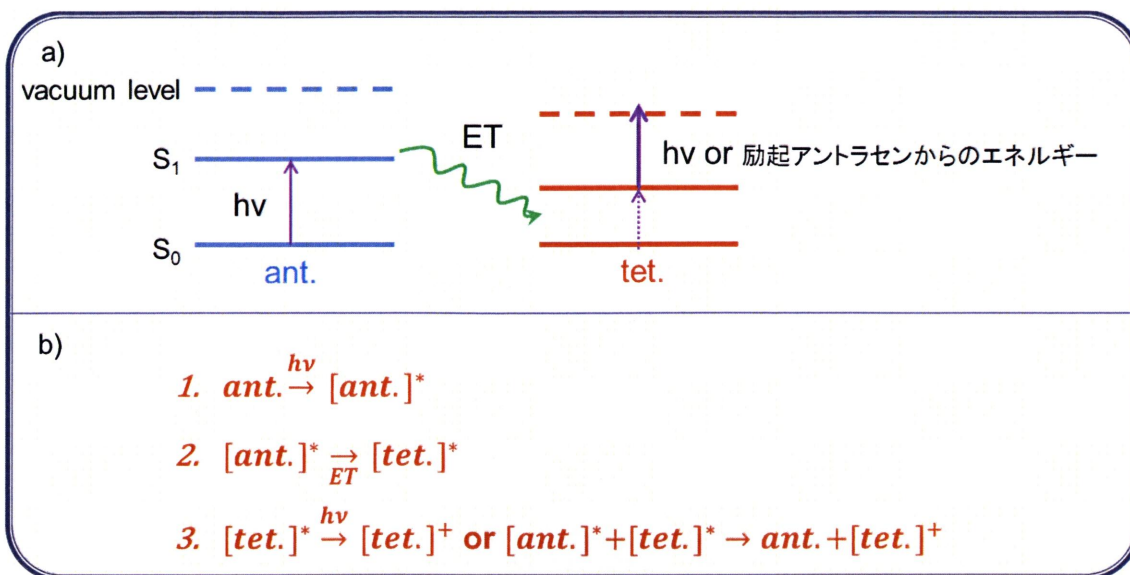


図 3-6. テトラセンが光子を吸収しない場合も含めた TDA 結晶でのテトラセンのイオン化メカニズム (a) エネルギー準位図、b) 光反応式)

### 3-4 TDA 結晶中のテトラセンのイオン化メカニズム

3 章では、TDA 結晶中のテトラセンのイオン化メカニズムについて議論してきたが、煩雑化してきたので、ここで 1 つにまとめたいと思う。

まず、光励起によって、アントラセンが励起され、励起子が形成される。その励起子はアントラセン分子ごとにしばしば留まり、ホッピングと呼ばれるようなインコヒーレントな伝播を行う。この伝播は、3-1 節より、アントラセン結晶中に格子欠損がある場合は、ポテンシャルの低い格子欠損上にあるアントラセンに励起子が留まってしまうが、ない場合には、留まることなく伝播する。この伝播の平均的な距離は 3-2 節より、105 nm であることがわかった。そして、伝播によってテトラセンに辿り着いた励起子は FRET により、テトラセンを励起し、励起子を形成していたアントラセンは基底状態へと緩和する。その後、さらに、伝播によって励起されたテトラセンに辿り着いた励起子は、励起されたテトラセンへと FRET によりエネルギーを受け渡し、そのエネルギーを受け取った励起されたテトラセンはイオン化される。もちろん、励起されたテトラセンが光子を吸収してイオン化するというプロセスも存在する。結局のところ、テトラセンをイオン化する為に、計 2 光子分のエネルギーが使用されている。

## 第4章 フェムト秒時間分解質量分析法による脱離過程の

### 実時間計測

#### 4-1 フェムト秒時間分解質量分析法

4章、5章で、本研究の大目的である MALDI 法の脱離メカニズム解明に取り組む (図 4-1)。

これまでの章で、新たな取り組みの 1 つのモデル分子である TDA 結晶のイオン化メカニズムについて説明した。このイオン化メカニズムを解明したことで、従来の MALDI 法では不可能であった脱離過程の抽出を可能にする。本章では、TDA 結晶のアントラセンを従来の MALDI 法のマトリクス、テトラセンをアナライトとしてみなしている。

本節では、新たな取り組みの 2 つ目であるフェムト秒時間分解質量分析法について説明する。

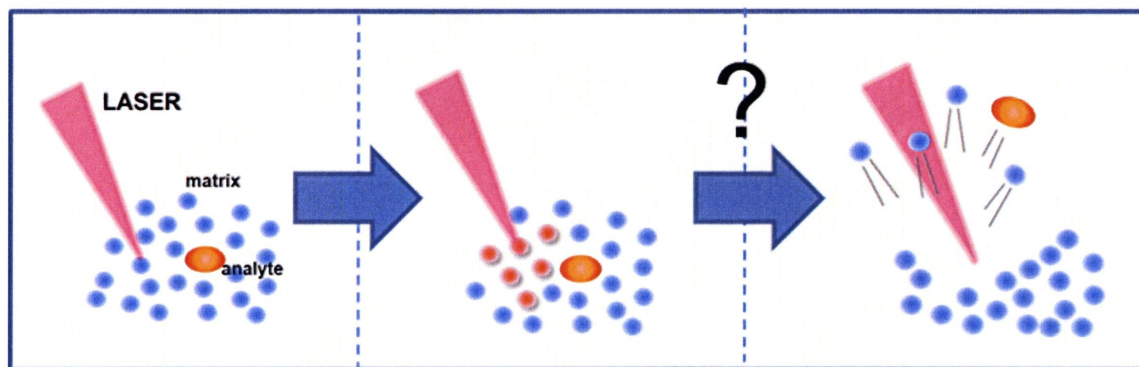


図 4-1. MALDI 法の脱離過程のイメージ図

##### 4-1-1 原理

フェムト秒時間分解質量分析法は脱離が起こるピコ～フェムト秒の分子のダイナミクスを観測できる装置となっている。TDA 結晶においては、アントラセンがレーザー光を吸収してからの、その後のテトラセンイオンのダイナミクスをピコ～フェムト秒スケールで観測することが可能となる。装置図を図 4-2 に示した。

まず、この装置の光源は Ti:Sapphire レーザー (90 fs、10 Hz、1W、regenerative amplifier) である。Ti:Sapphire レーザーの照射波長は 800 nm であるが、その 800 nm の波長から非線形光学結晶を用いて、第二高調波の 400 nm と第三高調波の 266 nm を生成させる。ここでは、400 nm のレーザーパルスでアントラセンを励起することに、266 nm のレーザーパルスでテトラセンのイオン化することに用いている (図 4-3)。この 2 つの

フェムト秒レーザーパルスをも TDA 結晶の同じスポットに照射している。フェムト秒時間分解質量分析法では、その 2 つのレーザーパルスの照射するタイミングをどちらかの光路長（今回は 266 nm の光路）を変化させることによって（光は 1 ps で 0.3 mm 進むので、例えば、10 ps 変化させたいときには、3 mm 光路長を長くすれば良い。）、自由自在に変えることができるので、アントラセンを励起後、適当な時間経過した後にテトラセンをイオン化させることができる。もちろん、励起とイオン化を同時刻に行うこともできる。これは、フェムト秒のパルスレーザーを用いている為、フェムト秒もの短い時間の照射時間変化が可能となる（図 4-4）。つまり、フェムト秒時間分解質量分析法は、ポンプ・プローブ法を質量分析法に応用したような測定法であり、アントラセンを励起した後の変化を、テトラセンイオンを質量分析法で測定することによって、テトラセンイオンの挙動を観測する装置となっている（図 4-5）。

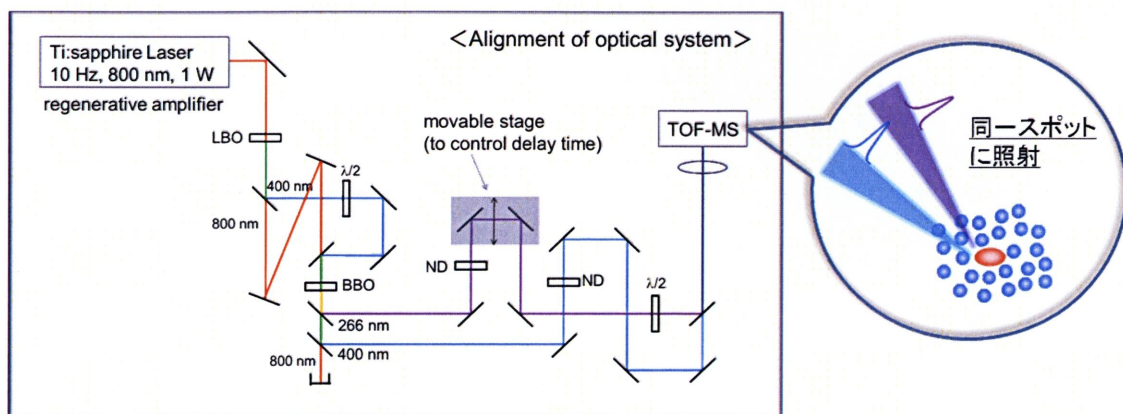


図 4-2. フェムト秒時間分解質量分析法の装置図

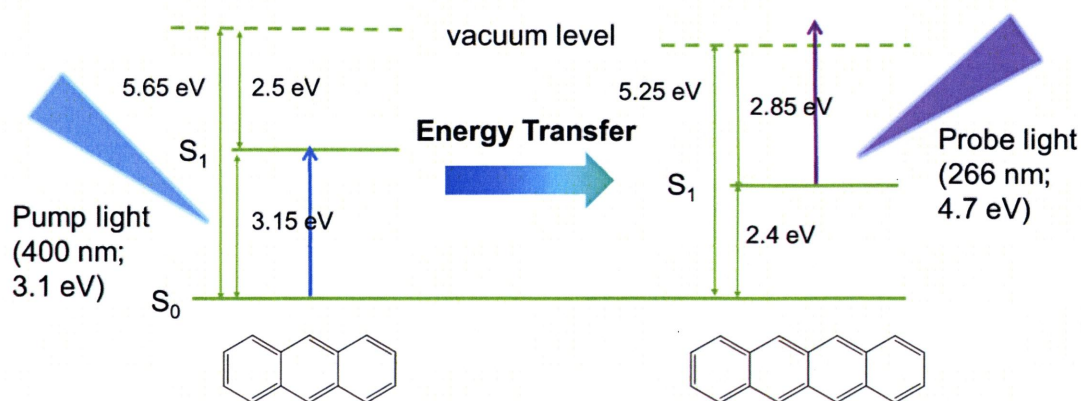


図 4-3. フェムト秒時間分解質量分析法での TDA 結晶中のテトラセンのイオン化メカニズム<sup>22</sup>

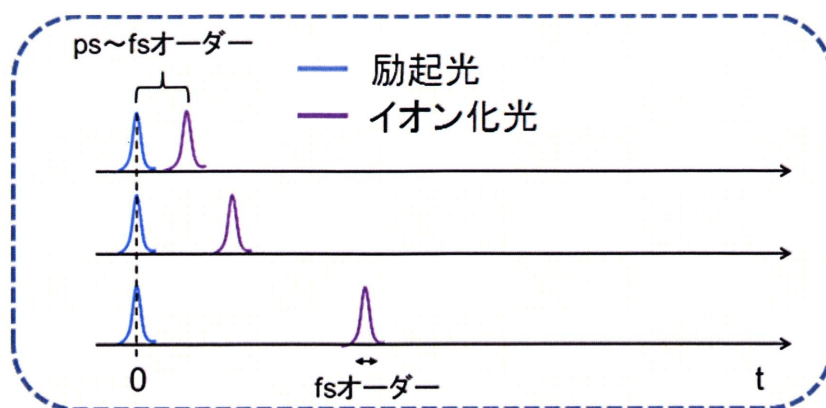


図 4-4. フェムト秒時間分解質量分析法の照射タイミング変化のイメージ図

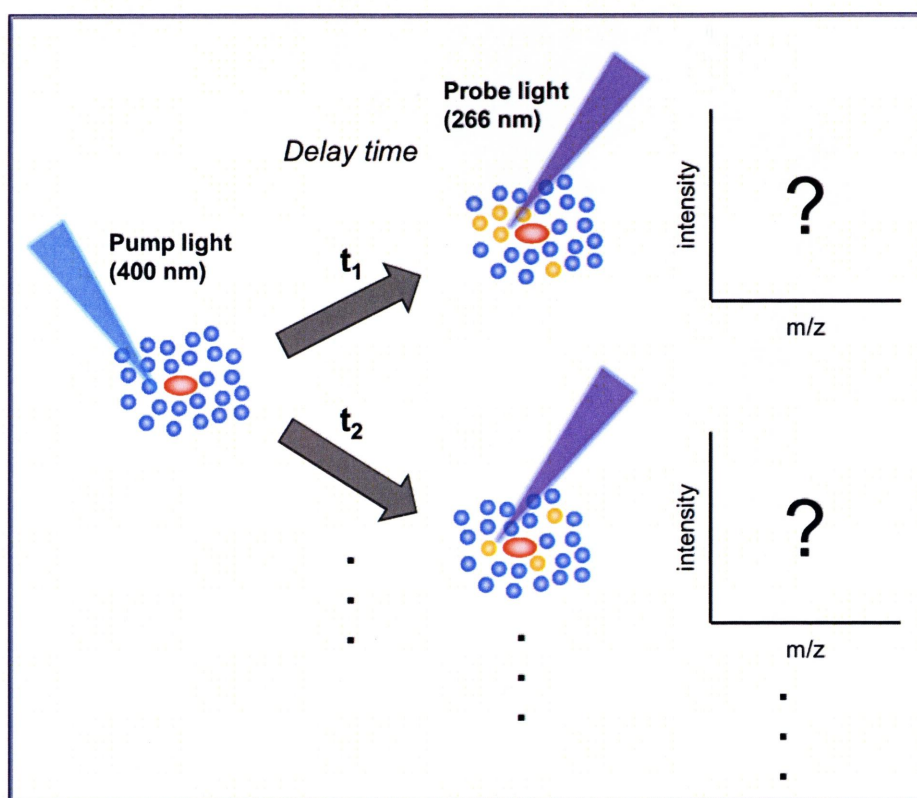


図 4-5. フェムト秒時間分解質量分析法の概念図

#### 4-1-2 時間合わせ

フェムト秒時間分解質量分析法では、2つのフェムト秒レーザーパルスと同スポット、同時刻に照射することが重要である。この2つのフェムト秒レーザーパルスが、サンプルにおいて同スポット、同時刻に照射されていることを確認する為に、本研究では、アゾベンゼンのメタノール溶液の過渡吸収測定を行った。アゾベンゼンのメタノール溶液は図 4-6 に示すようなエネルギー準位を有している。アゾベンゼンのメタノール溶液は

266 nm の波長の吸収 ( $S_2 \leftarrow S_0$ ) を持っている ( $S_1 \leftarrow S_0$  は禁制。)。その  $S_2$  励起状態は 100 fs 以下で  $S_1$  励起状態へと緩和する。そうすることによって、過渡的な  $S_1$  励起状態 (およそ 1.5 ps の寿命) から  $S_2$  励起状態への吸収が現れる。この吸収波長はおよそ 400 nm である。つまり、266 nm のレーザーパルスによりアゾベンゼンのメタノール溶液を励起させた後、数 ps の時間だけ、400 nm の吸収を示すようになる。これは、266 nm と 400 nm のレーザーパルスを、同スポット、同時刻 (偏光が同じである必要もある) に照射したときにしか起きない現象である。よって、フェムト秒時間分解質量分析法の 2 つのレーザーパルスの時間合わせには、266 nm をポンプ光、400 nm をプローブ光に設定し、アゾベンゼンのメタノール溶液の過渡吸収測定を行った。

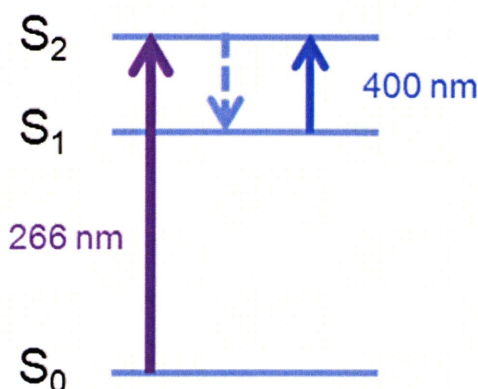


図 4-6. アゾベンゼンのメタノール溶液のエネルギー準位図

実際の測定光路を図 4-7 に示す。ここで、重要なこととして、アゾベンゼン溶液の設置位置があげられる。ここでは、TOF 管の直前にミラーをかませることにより、実際のサンプルの位置とアゾベンゼン溶液の位置を光路長的に同じ距離になるように設定した。また、TOF 管へ照射される光路と同様の環境にする為、アゾベンゼン溶液に照射される前に、TOF 管の窓板と同じ材質の光学板を設置した。

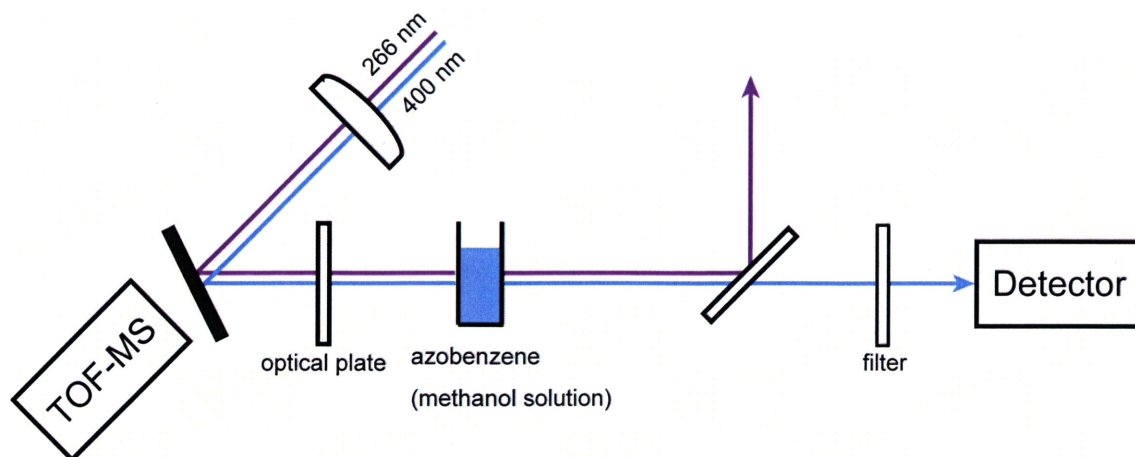


図 4-7. アゾベンゼンのメタノール溶液の過渡吸収測定的光路図

アゾベンゼン溶液の過渡吸収測定の結果を図 4-8 に示す。この結果から、0 ps で 400 nm の吸収が現れていることがわかる。つまり、266 nm と 400 nm のレーザーパルスが同スポット、同時刻に照射されていることが確認できた。また、指数関数によるフィッティング解析により、この吸収の減少の時定数が 1.4 ps と 16 ps であることがわかった。1.4 ps の速い時定数は、アゾベンゼン溶液の  $S_1$  励起状態の寿命を示している。16 ps の遅い時定数は、アゾベンゼン溶液の  $S_1$  励起状態が  $S_0$  基底状態に緩和する際の振動励起状態からの  $S_1$  励起状態への遷移を示している。また、フェムト秒レーザーはレンズ等の光学素子を通過すると、パルス幅が広がってしまう性質を持っている。元のレーザー光源のレーザーパルス幅は 90 fs であるが、このアゾベンゼン溶液の過渡吸収測定から、フェムト秒時間分解質量分析法の時間分解能は 440 fs であることがわかった<sup>23,24</sup>。

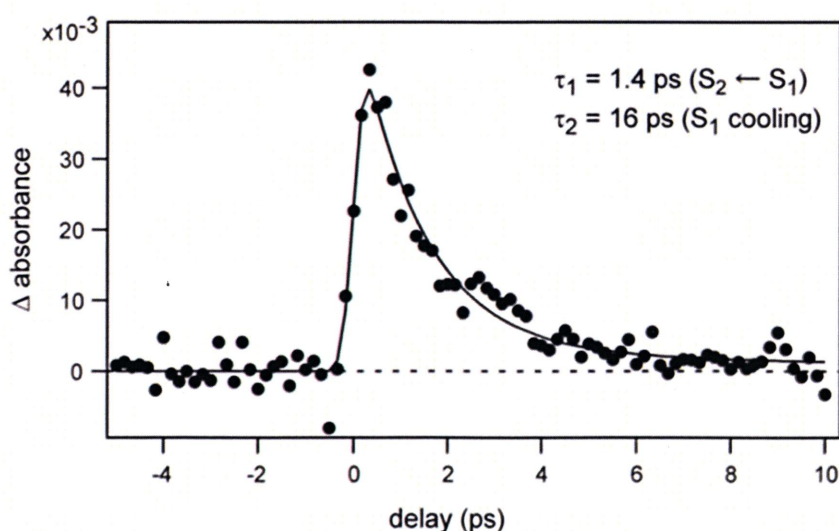


図 4-8. アゾベンゼンのメタノール溶液の過渡吸収測定  
(ポンプ光 : 266 nm、プローブ光 : 400 nm)

## 4-2 実験条件

$3.3 \times 10^{-2}$  M アントラセン溶液と  $3.3 \times 10^{-4}$  M 溶液（どちらも溶媒はベンゼン）を調製し、1:1、1:2 の割合で混ぜ合わせ、1:0.01、1:0.02 アントラセン-テトラセン混合溶液を作成した。その後、混合溶液をステンレス基板上に滴下し（総テトラセン量 16.5 nmol）、乾燥後、反応物理化学研究室が所有している質量分析装置を用いてフェムト秒時間分解質量分析測定を行った。その他の実験条件は以下に記す。

- ・ HV1 : 4.0 kV
- ・ delay (加速電圧) : 10  $\mu$ s
- ・ mcp : 1.9 kV
- ・ レーザー : Ti:Sapphire レーザー (regenerative amplifier)
- ・ pulse width (レーザー) : 90 fs
- ・ ポンプ光 (励起光) : 400 nm
- ・ プローブ光 (イオン化光) : 266 nm
- ・ レーザーパワー : ポンプ光 1.0, 1.2, 2.0, 7.0  $\mu$ J、プローブ光 0.5, 1.0, 1.5, 2.0  $\mu$ J (ポンプ光が 7.0  $\mu$ J の時以外は、多光子吸収によってイオン化が行われないレーザーパワー)
- ・ 時間分解能 (レーザー) : 440 fs
- ・ 質量分離部 : TOF (リフレクトロン)
- ・ リフレクトロン : 4.9 kV
- ・ 気圧 (TOF 部) :  $2.2 \times 10^{-4}$  Pa 以下
- ・ 積算回数 : 128 回

## 4-3 実験結果

TDA 結晶 (1:0.02) のフェムト秒時間分解質量分析測定の結果を図 4-9 に示す。また、その時のテトラセンイオン強度のプローブ光の遅延時間依存性のグラフも示してある (図 4-9b)。さらに、図 4-10 には、ポンプ光のレーザーパワーを変化させた (1.0, 2.0, 7.0  $\mu$ J) 時のテトラセンイオン強度のプローブ光の遅延時間依存性を示し、図 4-11 には、プローブ光のレーザーパワーを変化させた (1.0, 1.5, 2.0  $\mu$ J) 時のテトラセンイオン強度のプローブ光の遅延時間依存性を示した。最後に、図 4-12 に TDA 結晶のアントラセン-テトラセンの物質質量比を変化させた (1:0.01, 1:0.02) 時のテトラセンイオン強度のプローブ光の遅延時間依存性を示した。

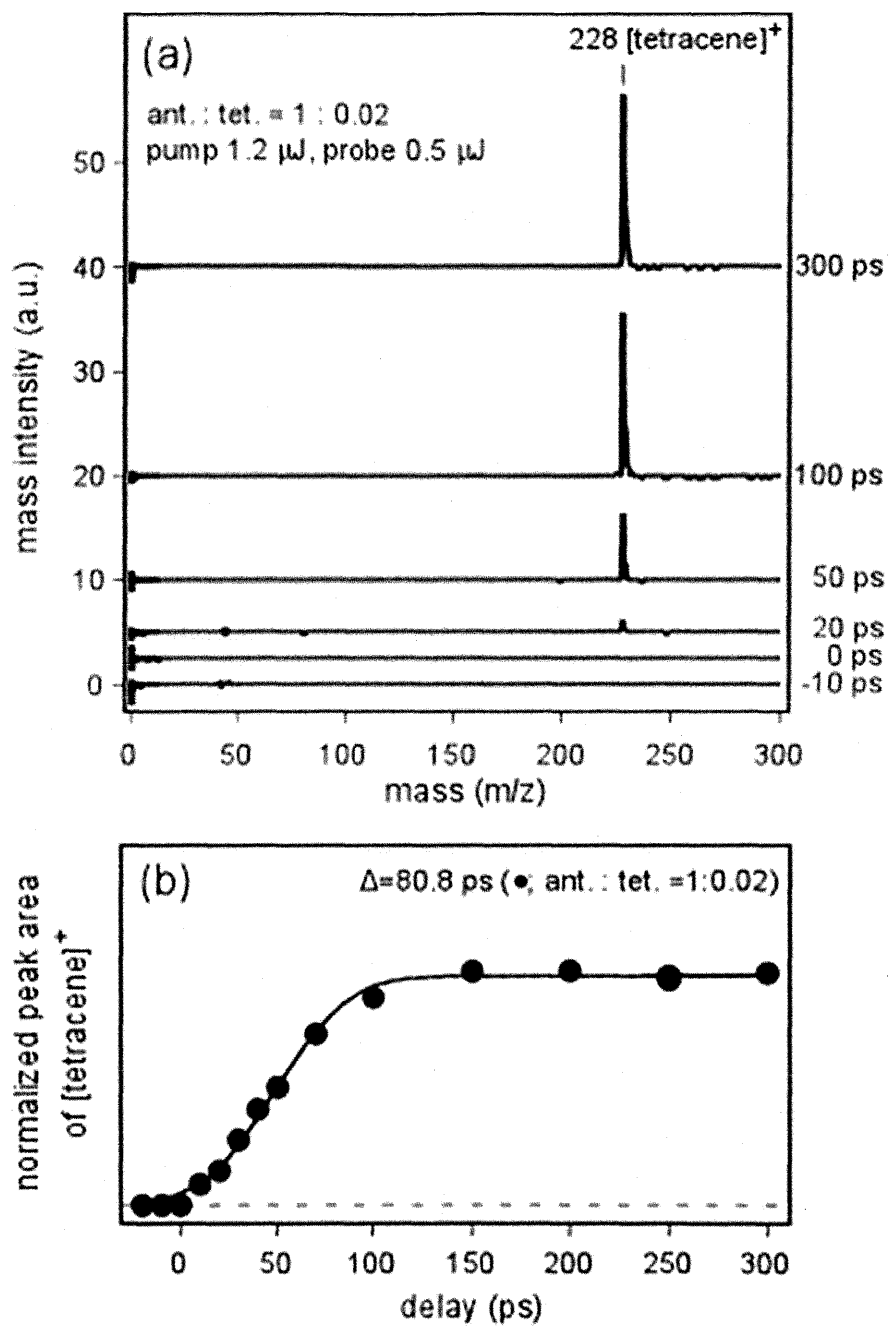


図 4-9. TDA 結晶 (1:0.02) のフェムト秒時間分解質量分析測定

(ポンプ光 :  $1.2 \mu\text{J}$ 、プローブ光 :  $0.5 \mu\text{J}$ )

((a) マススペクトル、(b) テトラセンイオン強度のプローブ光の遅延時間依存性)

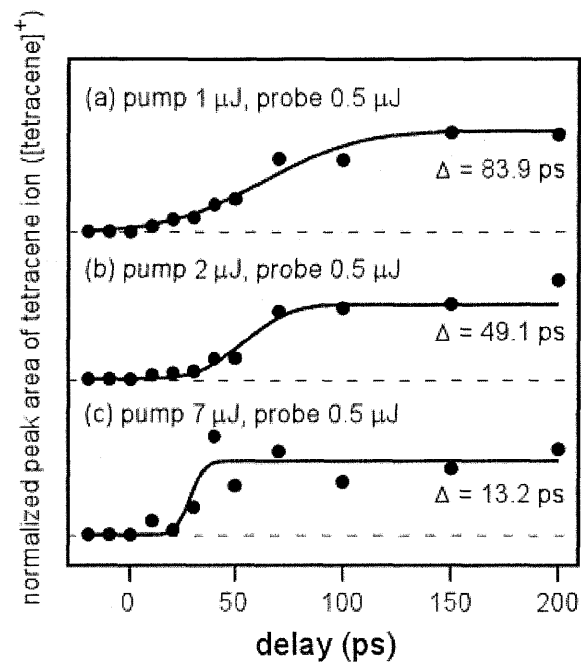


図 4-10. TDA 結晶 (1:0.02) のフェムト秒時間分解質量分析測定における  
テトラセニオン強度のプロープ光の遅延時間依存性  
(ポンプ光 : 1.0, 2.0, 7.0  $\mu\text{J}$ 、プローブ光 : 0.5  $\mu\text{J}$ )

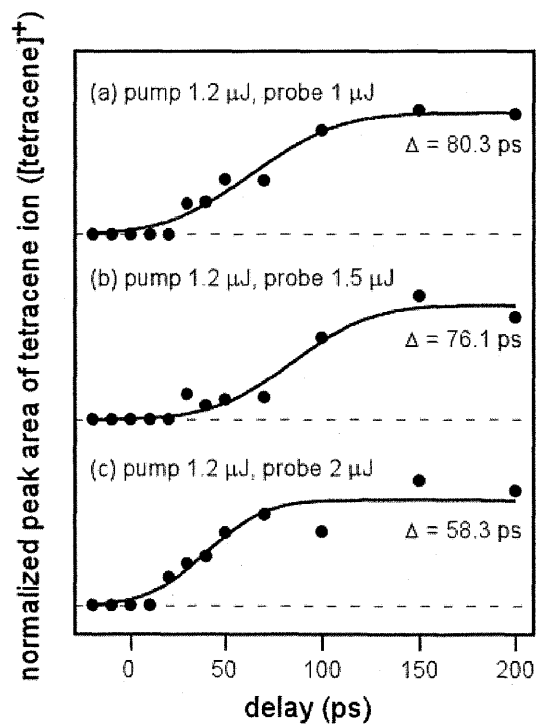


図 4-11. TDA 結晶 (1:0.02) のフェムト秒時間分解質量分析測定における  
テトラセニオン強度のプロープ光の遅延時間依存性  
(ポンプ光 : 1.2  $\mu\text{J}$ 、プローブ光 : 1.0, 1.5, 2.0  $\mu\text{J}$ )

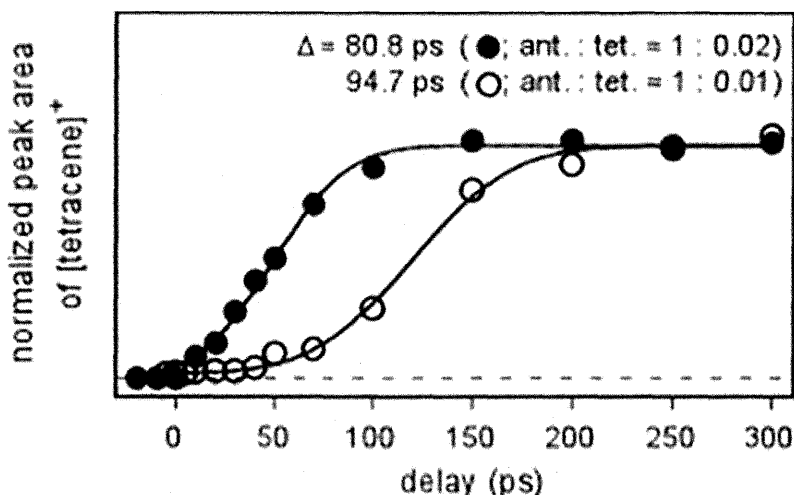


図 4-12. TDA 結晶 (1:0.02, 1:0.01) のフェムト秒時間分解質量分析測定における  
テトラセンイオン強度のプローブ光の遅延時間依存性  
(ポンプ光 : 1.2  $\mu$ J、プローブ光 : 0.5  $\mu$ J)

#### 4-4 考察

図 4-9a の結果から、まず、アントラセンイオンが全く検出されていないことがわかる。これは、フェムト秒時間分解質量分析法でも、アントラセンからテトラセンへの励起へエネルギー移動が行われていることの確証となり、TDA 結晶中のテトラセンのイオン化は ns-LDI-MS 法の時と変化しないことがわかる。次に、図 4-9 からは、テトラセンイオン強度はプローブ光の遅延時間を遅らせていくにつれて、増強していることがわかる。フィッティング解析により、このテトラセンイオンの観測に要する時間は 80.8 ps であった。ここで、図 2-14 の TDA 結晶 (ant.:tet.=1:0.02) の時間分解蛍光の結果から、ポンプ光によってアントラセンを励起してから 4.8 ps 経過すれば、テトラセンは  $S_1$  励起状態となり、そこにプローブ光を照射すれば、即座にテトラセンはイオン化されるが、実際には、4.8 ps よりもさらに遅い時間の過程を有して、テトラセンは検出されている。つまり、図 4-9 で観測された 80.8 ps の遅いダイナミクスは、TDA 結晶中でイオン化されたテトラセンが、結晶から脱離するまでの時間を表していると考えることができる。また、この時間は、一般的な固体表面の振動冷却 (VC; Vibrational Cooling) に要する時間とほぼ同じ値を示している<sup>25</sup>。振動冷却とは、励起されたエネルギーが振動エネルギーとして緩和していき、最終的には、結晶中の周りの分子へと振動エネルギーが伝わっていく過程である (図 4-13)。つまり、光励起されたアントラセンが電子緩和した際に生じる電子基底状態における分子内振動エネルギーが、より低いエネルギーを持つ分子間振動へと緩和し、これが脱離に関係するモードを多量子励起 (図 4-14) することにより脱離が行われるという描像を得ることができる。

Vibrational Cooling: VC  
Intramolecular vibrational redistribution: IVR

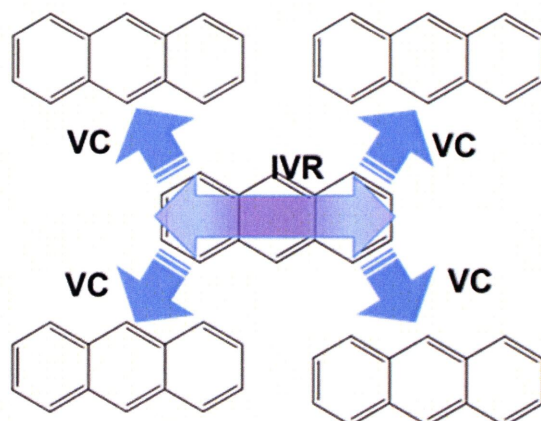


図 4-13. 冷却振動 (VC) と分子内振動エネルギー再分配 (IVR) のイメージ図

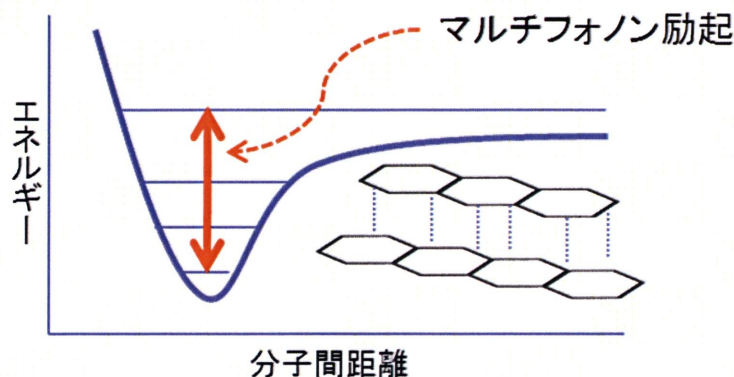


図 4-14. アントラセン-テトラセン間の分子間ポテンシャル曲線

次に、ポンプ光のレーザーパワー依存性の結果について議論する。図 4-10 から、ポンプ光のレーザーパワーを変化させると、脱離時間も変化していることがわかる。ポンプ光のレーザーパワーを上げると、励起されるアントラセンの数も増大するので、生成される励起子濃度も上昇する。つまり、励起子濃度が脱離メカニズムに関与していることがわかる。また、フェムト秒時間分解質量分析法では、再生増幅された Ti:Sapphire レーザー ( $\mu\text{J}$  オーダー) を用いているので、生成された励起子濃度がかなり濃くなり、励起アントラセンの失活のメカニズムの一つとして、エキシトン-エキシトンアニヒレーションが起こっていることが考えられる。エキシトン-エキシトンアニヒレーションとは 2 つの励起子が相互作用し、基底状態と、エネルギー保存則に従って高準位の励起状態へと遷移する現象である。つまり、エキシトン-エキシトンアニヒレーションは、励起子濃度によってその現象が起きる確率が変化するので、脱離過程に大きく関わっていることが考えられる。また、図 4-10c のポンプ光のレーザーパワーが  $7 \mu\text{J}$  の時は、

テトラセニイオンの脱離時間がかなり速い時間となっている。この高いレーザーパワーの領域では、多光子過程が可能となるので、今までの実験で導き出したテトラセンのイオン化とは異なった複雑なイオン化過程を考えなければならない。

次に、プローブ光のレーザーパワー依存性の結果について考察する。図 4-11 からプローブ光のレーザーパワーを変化させても脱離時間が変化するという結果が得られた。プローブ光は  $S_1$  励起状態のテトラセンのイオン化の為だけに使われていると考え、この結果は、説明がつかない。しかし、ここで、TDA 結晶について考える。今回の実験で用いられている TDA 結晶では、テトラセンに比べてアントラセンが 50 倍の量、存在している。それゆえ、プローブ光は  $S_1$  励起状態のテトラセンのイオン化としての役割だけではなく、アントラセンを励起することにも使われている。つまり、プローブ光のレーザーパワーを上昇させると、励起されるアントラセンも増え、結局のところ、ポンプ光のレーザーパワー上昇と、同じ現象が起こる。

次に、図 4-12 の TDA 結晶のアントラセン-テトラセンの物質質量比の違いについて考察する。この実験でもまた、アントラセン-テトラセンの物質質量比の違いから脱離時間が変化している。アントラセン-テトラセンの物質質量比が変化すると、2 章で、励起エネルギー移動する時間が変化することを確認した。しかし、その時間はおよそ 5~10 ps の時間領域であるので図 4-12 で観測された遅いダイナミクスとは関係がないと思われる。アントラセン-テトラセンの物質質量比、つまり、テトラセンの濃度が低くなると、励起されたアントラセンの失活に伴う脱離に関係するアントラセン-テトラセン間の分子間モードを多量子励起する確率が低くなる。従って、アントラセン-テトラセンの物質質量比の変化が引き起こす脱離時間変化は、分子間モードに起因することがわかり、ここでも、脱離には分子間モードが関与していることがわかった。

ここで、これらの実験結果から導き出された TDA 結晶中のテトラセンの脱離メカニズムを要約する (図 4-15)。まず、ポンプ光照射によりアントラセンが  $S_1$  励起状態となり、励起子が形成される。この励起子はエキシトンマイグレーションにより他のアントラセンへとエネルギーを伝えていくが、一部は、テトラセンを励起エネルギー移動により、 $S_1$  励起状態とし、他の一部は、他の励起子と相互作用し、エキシトン-エキシトンアニヒレーションを引き起こす。そうすることによって、生じた  $S_n$  励起状態のアントラセンは、すぐに  $S_0$  基底状態の振動励起状態へと振電エネルギー変換する (寿命 100 fs 以下)。ここで、振電エネルギー変換する窓口としては、電子励起状態の振動励起状態と、電子基底状態の振動励起状態が存在するが、電子基底状態の振動励起状態の方がより高密度に準位が存在するので、確率的には、電子基底状態の振動励起状態の方に優勢的に振電エネルギー変換する。その後、その振動エネルギーは IVR によってアントラセン中の全振動に分配される。そして、最後に、そのアントラセン内での振動が振動冷却過程によってより低いエネルギーを持つ分子間振動へと緩和し、これが脱離に関係するモードを多量子励起することによって脱離が行われる。つまり、テトラセニイオン

が脱離する為にはアントラセン-テトラセン分子間の振動モードを励起することが必要だと考えられる。

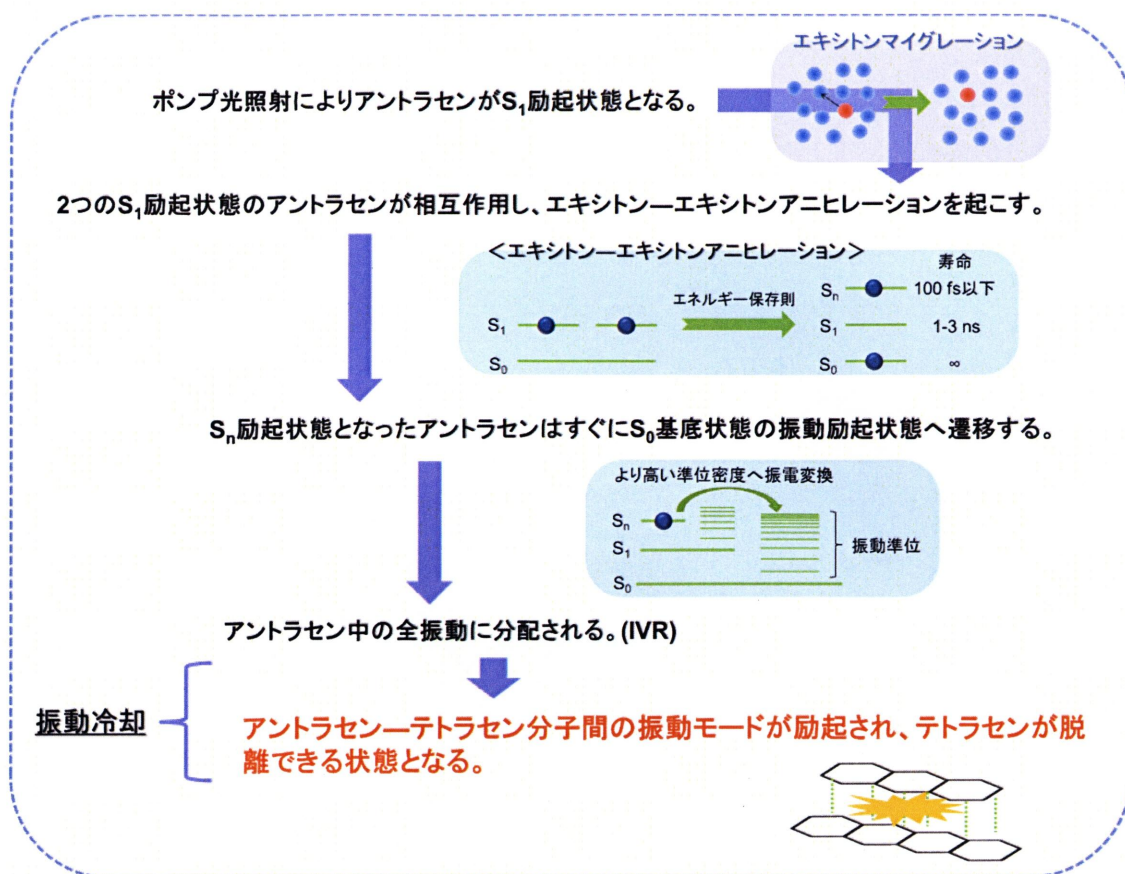


図 4-15. TDA 結晶中のテトラセンの脱離メカニズム<sup>26</sup>

ここまでで、TDA 結晶中のテトラセンの脱離メカニズムについて考察し、脱離過程には、アントラセン-テトラセン分子間モードを励起することが重要であると説いてきた。TDA 結晶のアントラセン、テトラセンはそれぞれ、マトリクス、アナライトと見立てているので、ここで、MALDI 法の脱離メカニズムについて提案を行う。

MALDI 法のサンプルでも、TDA 結晶の系と同じことが起こっていると考えられる。つまり、レーザーによって光励起されたマトリクスが電子緩和した際に生じる電子基底状態における分子内振動エネルギーが、より低いエネルギーを持つマトリクス-アナライト間の分子間振動へと緩和し、これが脱離に関係するモードを多量子励起することによってアナライトの脱離が行われると考えられる (図 4-16)。

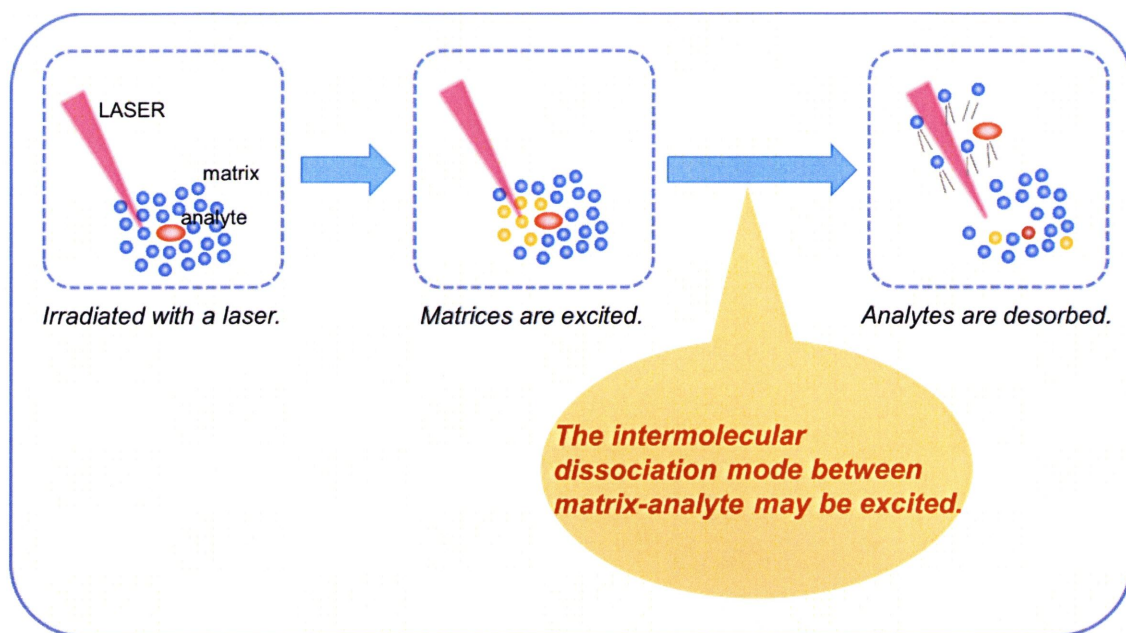


図 4-16. MALDI 法の脱離メカニズム (提案)

## 第5章 誘導ラマン過程を用いた分子内振動励起と脱離過程の

### 相関性

#### 5-1 誘導ラマン励起を用いたフェムト秒時間分解質量分析法

4章では、MALDI法の脱離メカニズム解明に取り組み、脱離メカニズムには、電子緩和した際に生じる電子基底状態における分子内振動エネルギーが、より低いエネルギーを持つ分子間振動へと緩和し、脱離に関係するモードを多量子励起するというプロセスを経ることがわかった。そこで、本章では、誘導ラマン励起という手法を用い、分子内振動モードや分子間振動モードを直接励起することが、脱離過程と相関性を持つのかどうかを調査した。その為に、誘導ラマン励起を用いたフェムト秒時間分解質量分析法を新たに構築したので、次に、装置の原理について説明する。

##### 5-1-1 原理

誘導ラマン励起とは、図5-1に示した過程である。誘導ラマン励起には2つの光が必要であり、1つの光で仮想準位に励起し、もう1つの光で誘導放出的に緩和させる。従って、この2つの光のエネルギーの差分だけ見かけ上、励起されたことになる。こうして、分子間や分子内の低い振動エネルギーの励起を可能にさせる。また、その2つの光が、波長可変であった場合、容易に、誘導ラマン励起による励起エネルギーも可変することができる。

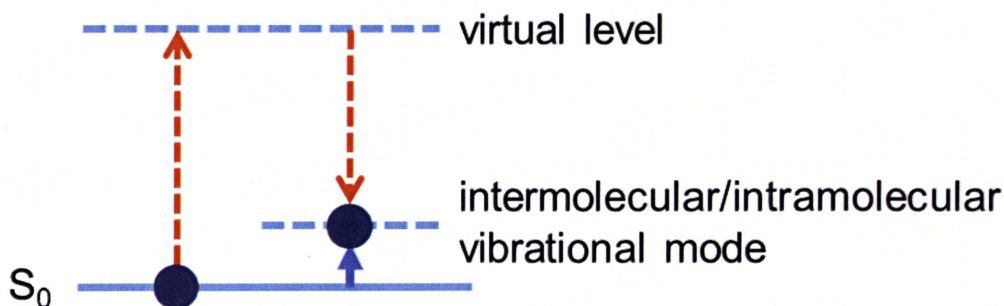


図 5-1. 誘導ラマン過程

この誘導ラマン過程を引き起こす2つのレーザーパルス（誘導ラマン励起光）を取り入れた時間分解質量分析法を図5-2に示す。誘導ラマン励起光には再生増幅された

Ti:Sapphire レーザーを光パラメトリック増幅器である TOPAS (コヒレント社製) に入射した際に得られる 2 つの赤外光を採用した。

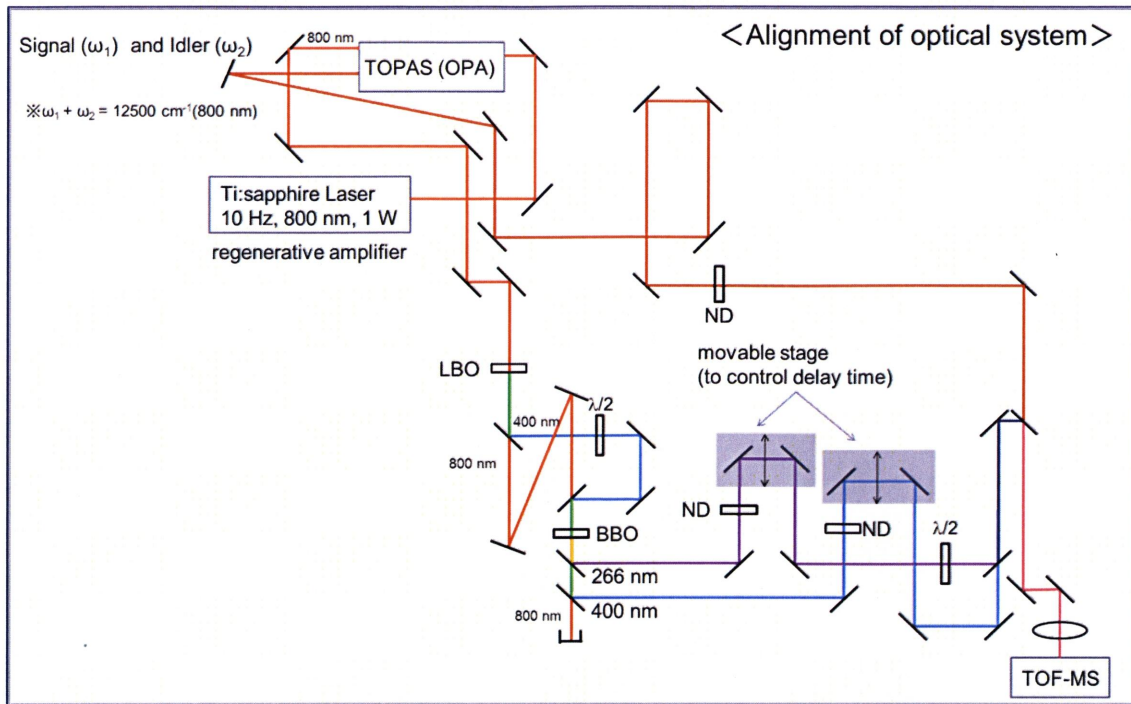


図 5-2. 誘導ラマン励起を用いたフェムト秒時間分解質量分析法

ここで、光パラメトリック効果について説明する。光パラメトリック効果とは、放出される 2 つの光の周波数の和が入射光の周波数に等しい現象である (図 5-3)。つまり、放出される 2 つの光の周波数の和が一定であるということは、放出される 2 つの光の周波数の組み合わせを自由自在に変えられることができるということである。従って、波長可変である放出光を作成することができる。ここでは、入射光として 800 nm の波長を用いているので、放出される 2 つのレーザーパルスの波数の和が  $12500 \text{ cm}^{-1}$  となる (800 nm :  $12500 \text{ cm}^{-1}$ )。2 つのレーザーパルスのうち、エネルギーが高い方をシグナル光、低い方をアイドラ光と呼称する。800 nm のレーザーパルスを入射した際の TOPAS でのシグナル光は  $9050 \sim 6250 \text{ cm}^{-1}$ 、アイドラ光は  $6250 \sim 3450 \text{ cm}^{-1}$  の波数領域をカバーできるので、誘導ラマン励起のカバーできる波数領域は  $0 \sim 5600 \text{ cm}^{-1}$  の波数領域である。

### ・光パラメトリック効果(非線形光学効果の一種)

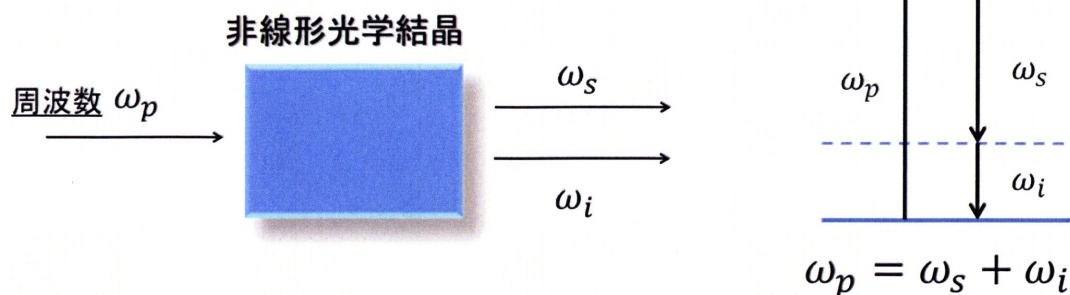


図 5-3. 光パラメトリック効果の概念図

こうして生成された 2 つの赤外光（誘導ラマン光）をポンプ光として、分子間や分子内の低い振動エネルギーを直接励起する役割として用い、プローブ光（400 nm）によってイオン化されたサンプルをマススペクトルで観測した。プローブ光としては、266 nm も用いることができるが、本実験では、多光子過程によるイオン化なので、 $S_1$  励起状態への遷移を利用することから、400 nm の波長を選択した。

#### 5-1-2 時間合わせ

フェムト秒時間分解質量分析法では、2 つのフェムト秒レーザーパルスをもつスポット、同時刻に照射することが重要であったが、本測定は誘導ラマン励起を用いたフェムト秒時間分解質量分析法でも同スポット、同時刻に誘導ラマン励起光とイオン化光を照射することが重要となってくる。この誘導ラマン励起光とイオン化光が、サンプルにおいて同スポット、同時刻に照射されていることを確認する為に、カーシャッターという手法を用いた。カーシャッターとは、図 5-4 に示すような構造をしている。図 5-4 において、プローブ光の光路に偏光子（polarizer）を直角に 2 つ設置すると、プローブ光は検出されない。しかし、2 つの偏光子の間に、カー媒質（Kerr medium）を設置し、そこにポンプ光を照射することによって、過渡的にカー媒質が誘起され、屈折率の異方性を生じる（カー効果）ので、その過渡的な状態の時にカー媒質を透過したプローブ光は偏光が変化し、2 つ目の偏光子を通過し、検出器で検出されることになる。つまり、ポンプ光とプローブ光がカー媒質において、同スポット、同時刻に、照射された時にだけ、シャッターが開き、プローブ光を検出することができる。

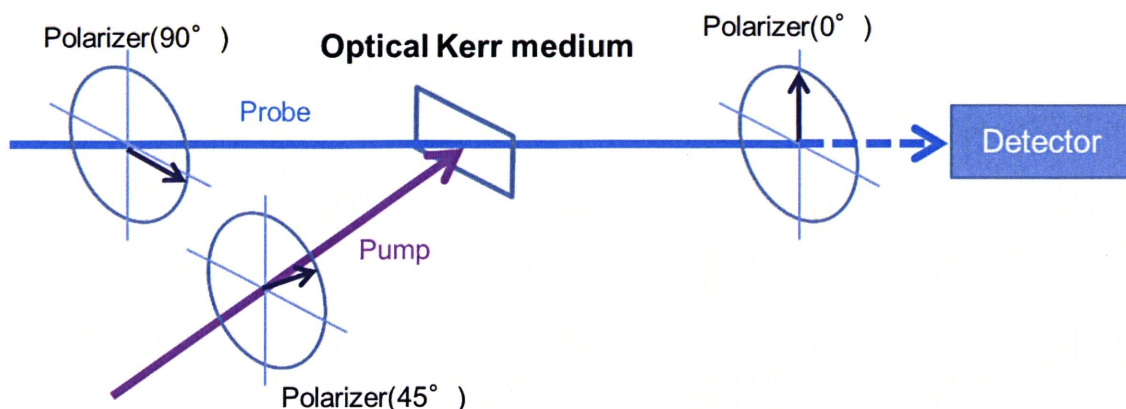


図 5-4. カーシャッターの原理図

実際の測定光路を図 5-5 に示す。本測定では、ポンプ光は、誘導ラマン励起を用いたフェムト秒時間分解質量分析法のプローブ光である 400 nm を選択し、プローブ光は、誘導ラマン励起光に用いているシグナル光の 1200 nm から BBO 結晶によって生成される 600 nm に設定した。従って、400 nm は  $\lambda/2$  板によって、偏光を 45° に設定した。また、プローブ光の光路に設置した偏光子が 2 つとも垂直であるのは、BBO 結晶によって生成された 600 nm の偏光が水平によることから、シャッターを閉める為に 2 つ目の偏光子も垂直に設定した。カー媒質は、ヘプタンを採用した。また、カー媒質は、誘導ラマン励起を用いたフェムト秒時間分解質量分析法におけるサンプルと同じ環境にする為に、TOF 管の中のサンプルと同じ光路長の位置に設置し、TOF 管へ続く光路で透過する  $\text{CaF}_2$  レンズ、 $\text{CaF}_2$  板を同じようにカーシャッター用の光路にも設置した。

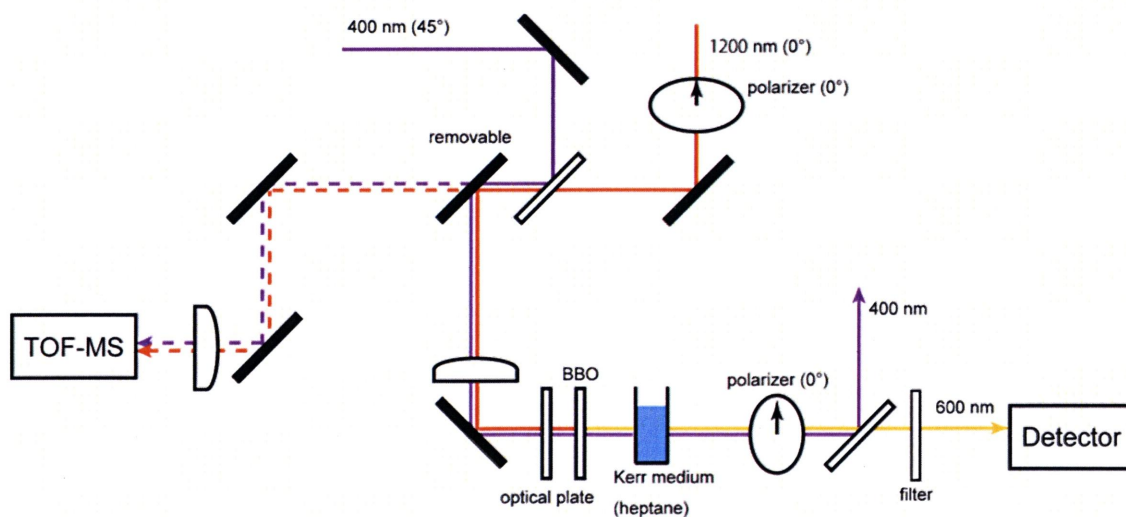


図 5-4. カーシャッターの光路図

カーシャッターの測定結果を図 5-5 に示す。この結果から、0 ps でシャッターが開いていることがわかる。つまり、400 nm と 1200 nm (600 nm) のレーザーパルスが同スポット、同時刻に照射されていることが確認できた。アイドラ光は、シグナル光と同じレーザー光源、さらに、同軸に出射されているので、シグナル光とアイドラ光、400 nm のイオン化光は同軸、同時刻にサンプルに照射されることが確認された。

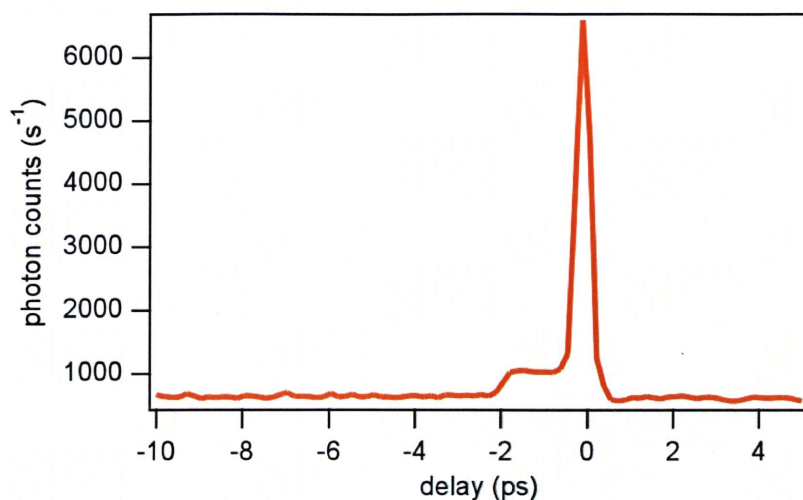


図 5-5. カーシャッター測定  
(カー媒質：ヘプタン、ポンプ光：400 nm、プローブ光：600 nm)

## 5-2 実験条件

系の簡素化の為、ペリレン溶液（溶媒：ベンゼン）を作成し、ステンレス基板上に滴下し、乾燥後、反応物理化学研究室が所有している質量分析装置を用いて誘導ラマン励起を用いたフェムト秒時間分解質量分析測定を行った。その他の実験条件は以下に記す。

- HV1 : 4.0 kV
- delay (加速電圧) : 10  $\mu$ s
- mcp : 1.9 kV
- レーザー : Ti:Sapphire レーザー (regenerative amplifier)
- pulse width (レーザー) : 90 fs
- ポンプ光 (誘導ラマン励起光) : 表 5-1 に示す。
- プローブ光 (イオン化光) : 400 nm
- レーザーパワー : ポンプ光 20  $\mu$ J (シグナル光、アイドラ光合わせて)、プローブ光 7.0  $\mu$ J
- 偏光 : ポンプ光、プローブ光共に 45°
- 質量分離部 : TOF (リフレクトロン)

- ・リフレクトロン：4.9 kV
- ・気圧（TOF 部）： $2.2 \times 10^{-4}$  Pa 以下
- ・積算回数：192 回、もしくは 32 回

誘導ラマン励起光 ( $\text{cm}^{-1}$ )	シグナル光 ( $\text{cm}^{-1}$ )	アイドラ光 ( $\text{cm}^{-1}$ )
0	6250	6250
812	6656	5844
1574	7037	5463

表 5-1. 本実験での誘導ラマン励起波数とそれに付随するシグナル光、アイドラ光波数

### 5-3 実験結果

誘導ラマン励起波数の違いによるペリレンイオン強度の結果を図 5-6 に示す。この実験では、4 章の考察から、ある程度脱離に要する時間が必要なので、イオン化光を 200 ps の遅延時間を経て照射した。積算回数は 192 回である。次に、 $812 \text{ cm}^{-1}$  をポンプ光としての時間分解質量分析法の結果を図 5-7 に示した。また、この時のペリレンイオン強度のイオン化光の遅延時間依存性のグラフも示した（図 5-7b）。積算回数は 32 回である。

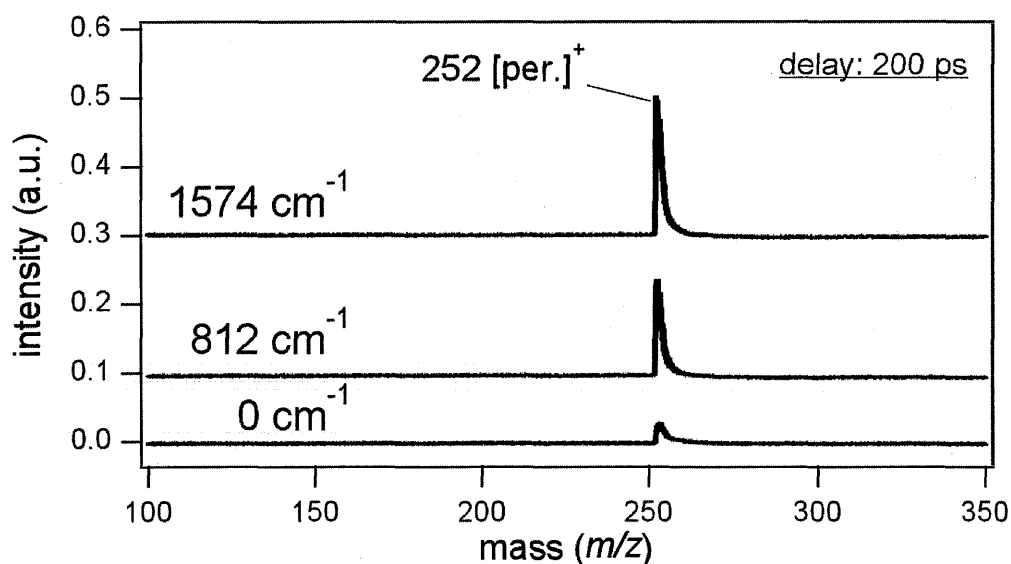


図 5-6. ペリレン単結晶の誘導ラマン励起を用いたフェムト秒時間分解質量分析測定  
(ポンプ光：0, 812,  $1574 \text{ cm}^{-1}$ 、delay：200 ps)

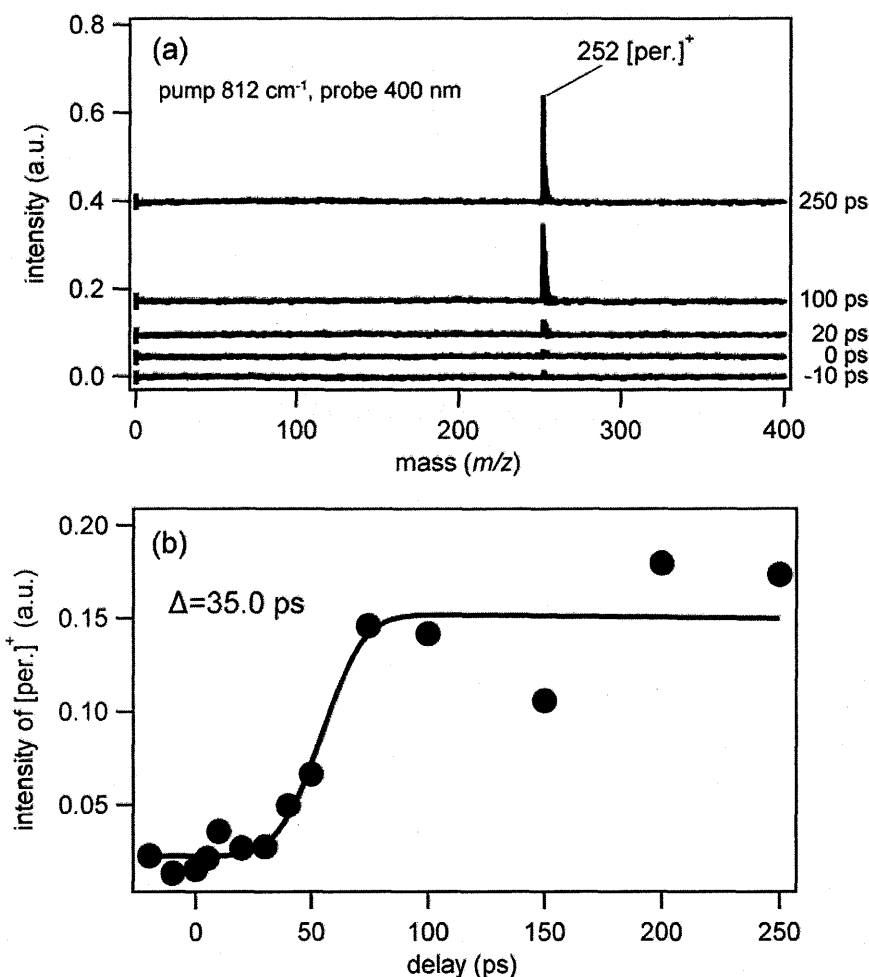


図 5-7. ペリレン単結晶誘導ラマン励起を用いたフェムト秒時間分解質量分析測定  
(ポンプ光 : 20  $\mu\text{J}$  (812  $\text{cm}^{-1}$ )、プローブ光 : 7.0  $\mu\text{J}$ )  
((a) マススペクトル、(b) ペリレンイオン強度のプローブ光の遅延時間依存性)

#### 5-4 考察

図 5-6 から、0  $\text{cm}^{-1}$  で誘導ラマン励起した時よりも、812, 1574  $\text{cm}^{-1}$  で誘導ラマン励起した時の方がペリレンイオン強度の増強が見られた。812, 1574  $\text{cm}^{-1}$  はペリレンが持つ強い振動モードであり、赤外及びラマン両方に活性を持つ<sup>27</sup>。図 5-8 に 812, 1574  $\text{cm}^{-1}$  における分子内振動モードを示した。また、ペリレン粉末のフーリエ変換型赤外分光測定の結果を図 5-9 に示す。この結果から、大気分子の影響により、1574  $\text{cm}^{-1}$  の赤外吸収は確認されなかったが、812  $\text{cm}^{-1}$  の吸収は確認された。つまり、図 5-6 の結果から、分子内振動モードに誘導ラマン励起光を共鳴させることにより、脱離が促進し、強いペリレンイオンのピークが観測されたと考えられる。また、使用したパルスレーザーは広いエネルギー幅を持つため、誘導ラマン励起光を 0  $\text{cm}^{-1}$  に設定した際でも、パルス幅内の低い振動モード（特に分子間振動モード）を励起することが可能である。しかし、

図 5-6 ではピーク強度の増強が観測できないため、分子間振動の直接励起（多量子励起）による脱離という結論が得られた。

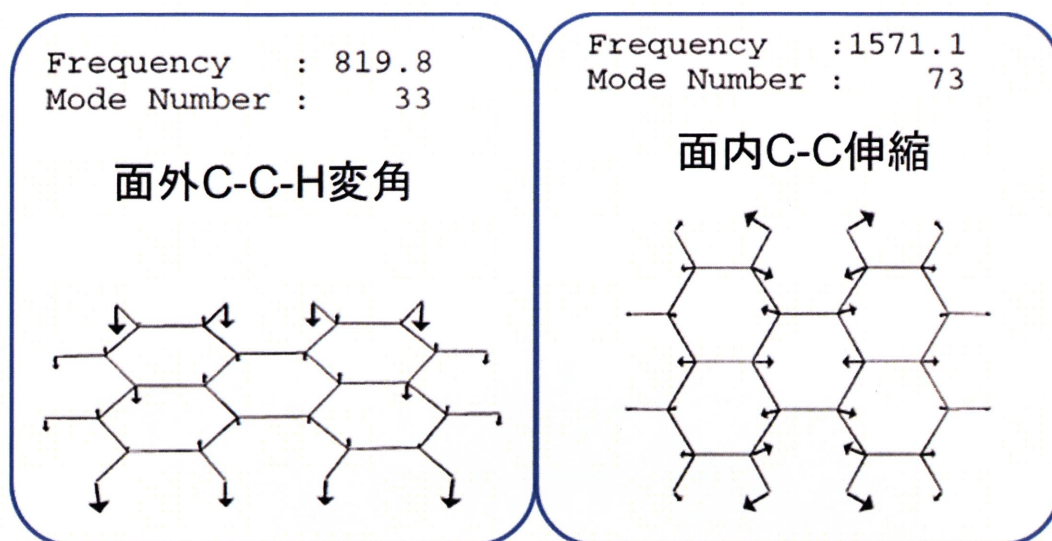


図 5-8. ペリレン分子の 812, 1574  $\text{cm}^{-1}$ における分子内振動モード

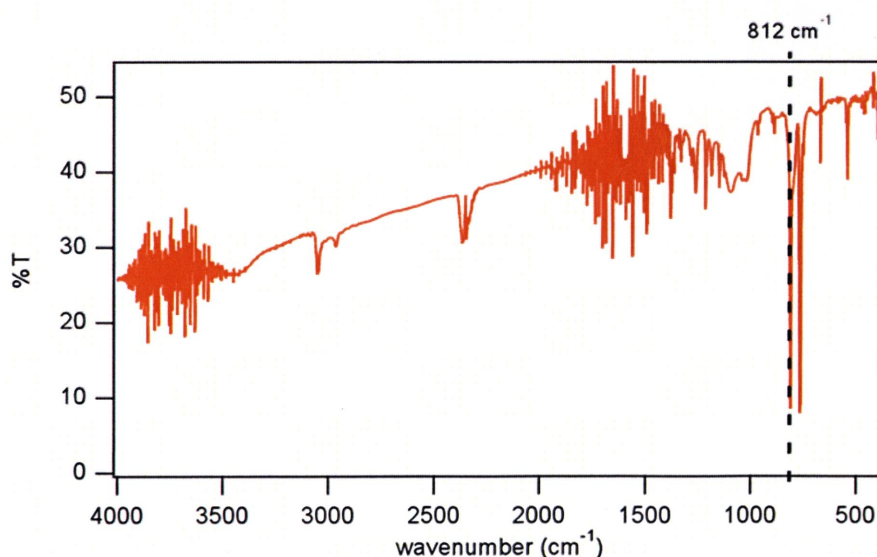


図 5-9. ペリレン粉末のフーリエ変換型赤外分光測定の結果

また、図 5-7 に示した 812  $\text{cm}^{-1}$ をポンプ光として励起した後に観測されるペリレンイオン強度の時間変化は、フィッティング解析により、35 ps でピーク強度の成長が観測できた。4 章で観測された脱離時間には、(1) 電子振動緩和時間及び、(2) 振動エネルギー伝搬の時間が含まれる。ペリレン結晶の電子振動緩和時間（Y state）が 38.7 ps であることから<sup>28</sup>、この 35 ps という時間は結晶中の振動エネルギーの伝搬時間である

と考えることができる。つまり、分子内振動モードを直接励起してから **35 ps** 経過することによって、脱離に関する分子間振動モードが多量子励起され、脱離が行われると考えることができる。

## 第6章 総括

MALDI 法は、試料分子を壊さずにイオン化できるソフトイオン化法の一つである。このソフトイオン化のため、質量分析法と組み合わせた MALDI-MS 法は、主に生体高分子の分析法として用いられ、生化学分野を筆頭に、あらゆる分野で用いられている手法である。しかし、MALDI 法の 2 つの重要なプロセスである脱離とイオン化過程は未だ不明な点が多いために、MALDI 法の更なる発展に歯止めをかけている状態であり、原理解明が急がれている。そこで、本研究では、MALDI 法の脱離メカニズム解明を目的として研究を進めてきた。

MALDI 法の脱離メカニズム解明の為に、以下の 2 つの新たな取り組みを行った。

### ①脱離メカニズムを抽出できる新たなモデル分子の提案

従来の MALDI 法のサンプルを用いると、脱離とイオン化過程が複合的に起こってしまう為、脱離過程を解明することが困難であった。そこで、本研究では、TDA 結晶をモデル分子とした（マトリクス：アントラセン、アナライト：テトラセン）。TDA 結晶は、フェルスター機構によるアントラセンからテトラセンへの励起エネルギー移動があり、これを確かめることによって、マトリクスであるアントラセンを励起した時における、TDA 結晶中でのテトラセン（アナライト）のイオン化メカニズムが解明された（2 章、3 章）。従って、脱離メカニズムのみを抽出することができ、脱離メカニズム解明に取り組むことができる。

### ②フェムト秒時間分解質量分析法の構築

本研究では、ピコ～フェムト秒の時間オーダーの分子の挙動を観測できるフェムト秒時間分解質量分析法を新たに構築した。フェムト秒時間分解質量分析法は、質量分析法にポンプ・プローブ法を応用したような手法であり、TDA 結晶をサンプルとした場合、アントラセンを励起してからの TDA 結晶中の分子のダイナミクスを、テトラセンイオンをマススペクトルとして観測することによって、調査することができる。

これらの取り組みによって、脱離プロセスには、光励起されたアントラセンが電子緩和した際に生じる電子基底状態における分子内振動エネルギーが、より低いエネルギーを持つアントラセン-テトラセン間の分子間振動へと緩和し、これが脱離に関係するモードを多量子励起することによってテトラセンの脱離が行われるという考察を行った。また、この系と同じことが MALDI 法のサンプルでも起こっていると考えられるので、MALDI 法の脱離メカニズムでは、マトリクスの電子励起状態が振動エネルギーとして緩和し、この振動エネルギーが分子内、分子間と伝播して、最終的にマトリクス-アナライト間の分子間振動モードを多量子励起することによって、アナライトの脱離が起こ

るという考察を行い、このメカニズムを提案した（4章）。また、実際に、ペリレン単結晶をサンプルとして用いて、電子励起ではなく、分子内振動モードを誘導ラマン過程によって直接励起した。この実験結果から、サンプルを電子励起した時よりも早い脱離時間が観測された。この速い脱離時間は、電子振動緩和時間を除いた、結晶中の振動エネルギーの伝搬時間だと考察し、4章での考察をより詳細なものとした（5章）。

【参考文献】

- [1] K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1988**, 2, 151.
- [2] F. Hillenkamp, M. Karas, R. C. Beavis, B. T. Chait, *Anal. Chem.* **1991**, 63, 1193A.
- [3] H. Ehring, M. Karas, F. Hillenkamp, *Org. Mass Spectrom.* **1992**, 27, 472.
- [4] M. Karas, M. Gluckmann, J. Schafer, *J. Mass Spectrom.* **2000**, 35, 1.
- [5] R. Kruger, A. Pfenninger, I. Fournier, M. Gluckmann, M. Karas, *Anal. Chem.* **2001**, 73, 5812.
- [6] M. Karas, R. Kruger, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 427.
- [7] W. C. Chang, L. C. L. Huang, Y.-S. Wang, W.-P. Peng, H. C. Chang, N. Y. Hsu, W. B. Yang, C. H. Chen, *Anal. Chim. Acta* **2007**, 582, 1.
- [8] 志田保夫、笠間健嗣、黒野定、高山光男、高橋利枝 著 「これならわかるマスペクトルメトリー」 化学同人
- [9] 日本質量分析学会出版委員会(平岡賢三、中村健道、内藤康秀、佐藤浩昭) 訳 「マスペクトロメトリー」 シュプリンガー・ジャパン
- [10] 小池裕幸 著 「分光測定の基礎」 HUSCAP
- [11] D. McLoskey, D. J. S. Birch, A. Sanderson, K. Suhling, E. Welch, P. J. Hicks, *Rev. Sci. Instrum.* **1996**, 67, 2228.
- [12] W. Becker, H. Hickl, C. Zander, K. H. Drexhage, M. Sauer, S. Siebert, J. Wolfrum, *Rev. Sci. Instrum.* **1999**, 70, 1835.
- [13] S. J. Lassiter, W. Stryjewski, B. L. Legendre, Jr., R. Erdmann, M. Wahl, J. Wurm, R. Peterson, L. Middendorf, S. A. Soper, *Anal. Chem.* **2000**, 72, 5373.
- [14] U. Neuberth, L. Walter, G. v. Freymann, B. D. Don, H. Kalt, M. Wegener, G. Khitrova, H. M. Gibbs, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 3340.
- [15] R. V. Krishnan, E. Biener, J. H. Zhang, R. Heckel, B. Herman, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 83, 4658.
- [16] J. Shah, *J. IEEE J. Quantum Electron.* **1988**, 24, 276.
- [17] S. Takeuchi, T. Tahara, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 7740.
- [18] 黒澤宏 著 「まるわかりレーザー原論」 オプトロニクス
- [19] 山内清語、野崎浩一 編著 「配位化合物の電子状態と光物理」 三共出版
- [20] D. Huppert, D. Rojansky, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 114, 149.
- [21] R. B. Campbell, J. M. Robertson, J. Trotter, *Acta. Cryst.* **1962**, 15, 289.
- [22] M. Pope, *Molecular Crystals* **1968**, 4, 183.
- [23] I. K. Lednev, T. -Q. Ye, P. Matousek, M. Towrie, P. Foggi, F. V. R. Neuwahl, S. Umapathy, R. E. Hester, J. N. Moore, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 290, 68.
- [24] T. Fujino, S. Y. Arzhantsev, T. Tahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, 75, 1031.

- [25] E. J. Heilweil, R. R. Cavanagh, J. C. Stephenson, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 5342.
- [26] Y. Minegishi, D. Morimoto, J. Matsumoto, H. Shiromaru, K. Hashimoto, T. Fujino, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 3059.
- [27] K. K. Ong, J. O. Jensen, H. F. Hameka *Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, 459, 131.
- [28] T. Fujino, T. Tahara, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 5120.

## 【謝辞】

本研究を行うにあたり、様々なご指導・ご鞭撻を下さいました、藤野竜也准教授に深く感謝の意を表明致しますと共に、厚く御礼申し上げます。実験の際には、自己の不勉強により、ご迷惑をお掛けし、就職活動の際には、多大なる心配をお掛けしましたが、このように、1つの大きな研究テーマを完走することができたのも、藤野竜也准教授のおかげだと思っております。誠に有難うございました。また、終始貴重なご意見ならびにご指導を下さいました、芝本幸平助教に心より感謝申し上げます。また、フェムト秒時間分解質量分析法の重要な部分である質量分析装置を御貸し頂き、使用法等をご教授して頂きました、城丸春夫教授、松本淳助教、森本大輔先輩、反応物理化学研究室の皆様、心より御礼申し上げます。また、私の研究テーマに対して貴重なご意見を下さった橋本健朗准教授に心より御礼申し上げます。

最後に、公私にわたり力になって頂いた環境・地球化学研究室の先輩、後輩、同期の皆様、心より深く感謝致します。